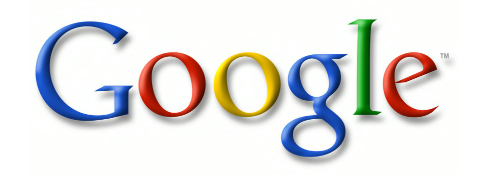
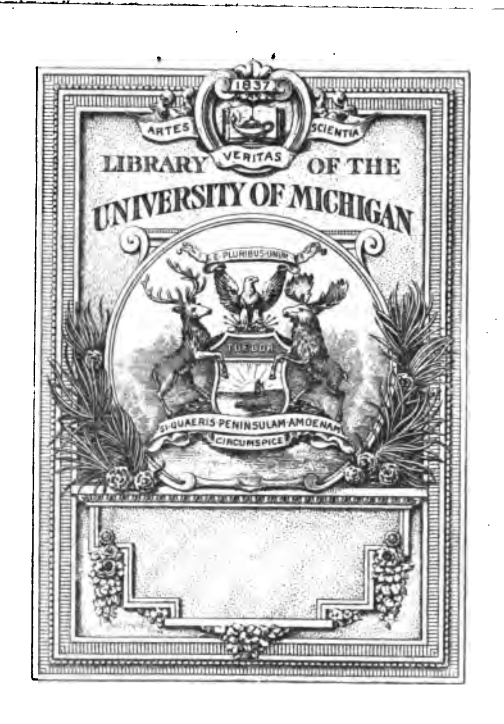



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1874.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME III.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Place de l'École de Médecine, 17.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1874

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LE SPECTRE DE LA CHLOROPHYLLE,

PAR M. J. CHAUTARD,
Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy.

I. — INTRODUCTION [1].

La spectroscopie ne se borne pas à étudier les raies produites par les matières minérales volatilisées dans une flamme, ou par les gaz portés à une haute température : Elle comprend également l'absorption de certaines irradiations de la lumière blanche par des substances colorées, solides, liquides ou gazeuses.

Un corps rouge, par exemple, absorbe tous les rayons colorés, sauf les rouges, et c'est précisément pour cela qu'il nous paraît rouge. Si donc un faisceau de lumière blanche, avant ou après la décomposition par le prisme, traverse un corps rouge et transparent pour aller se peindre sur un écran, le spectre ne sera formé que par une couleur unique, le rouge. Les rayons violets, indigos, bleus, verts, jaunes et orangés seront complétement arrê-

---

[1] Plusieurs points ont été déjà indiqués dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* des 30 décembre 1872, 13 janvier, 3 mars, 21 et 28 avril, 19 mai, 8 septembre 1873, 9 février 1874. — *Quelques mots sur le spectre de la chlorophylle*, etc., par M. Jules Chautard. Brochure in-8. Nancy, 1873. (Extrait des *Mémoires de la Société de Médecine de Nancy* pour 1872.)

tés, et ils reparaîtront dans le spectre à leurs places respectives, dès que l'on aura écarté le corps rouge ([1]).

Mais, le plus souvent, les corps ne présentent pas une coloration simple, c'est-à-dire que plusieurs des couleurs primitives du spectre entrent dans cette coloration. Lors donc qu'un corps transparent et d'une coloration complexe sera traversé par le faisceau lumineux décomposé d'un spectre, il arrêtera quelques-unes seulement des irradiations, et l'image formée sur un écran, ou bien examinée directement avec une lunette, présentera des bandes obscures non colorées, dans des positions parfaitement déterminées. Ces bandes obscures portent le nom de *bandes d'absorption* ([2]). La spectroscopie, appliquée à des corps colorés, n'est donc qu'un moyen rigoureux d'analyse de leur coloration. Comme cette coloration est en rapport avec la constitution de ces corps, et qu'elle change quand on modifie cette constitution, il devient possible, par l'examen spectral, de reconnaître la présence d'une substance colorée et d'en déterminer, d'une manière précise, les modifications chimiques.

([1]) Les dissolutions bleues de sels de cuivre, et en particulier le sulfate de cuivre ammoniacal, ne laissent passer que le bleu et le violet; les dissolutions de fuchsine absorbent toutes les couleurs, sauf le rouge; le chlorure de cuivre ou celui de nickel ne donne que du vert et un peu de bleu; une teinture jaune de safran ou de curcuma ne se laisse pénétrer que par le jaune, l'orangé, mêlés aux extrémités d'un peu de rouge et de vert.

([2]) Le permanganate de potasse donne de magnifiques bandes, au nombre de six ou sept, dans toute la partie moyenne du spectre; la fuchsine, en dissolution très-étendue, offre une bande à chaque extrémité du vert; les sels d'urane en montrent deux, l'une à la limite du vert et du bleu, l'autre dans l'indigo; l'alun de chrome éteint toutes les couleurs, sauf le rouge, dans lequel apparait une fine bande voisine de la limite d'absorption totale; le chlorure de cobalt couvre d'un voile distinct le rouge moyen; le chlorure de nickel concentré projette une légère ombre au milieu du vert; les sels de lanthane, de didyme, d'erbine, tout à fait incolores, se caractérisent également par des raies particulières sur lesquelles M. Lecoq de Boisbaudran a fait récemment un intéressant travail.

Parmi ces phénomènes, les plus remarquables sont ceux que présente la matière rouge colorante du sang ([1]), ainsi que la matière verte des végétaux.

Ce dernier principe, auquel on donne le nom de *chlorophylle,* est commun à tous les végétaux et se trouve répandu dans toutes celles de leurs parties qui subissent le contact de l'air ou de la lumière. D'importants travaux ont été entrepris depuis quelques années sur la chlorophylle : les uns ont eu surtout pour objet de déterminer la composition chimique de cette substance ; d'autres de préciser son rôle physiologique ; quelques-uns enfin d'en examiner certaines propriétés physiques et principalement celles que le corps présente sous le rapport optique. C'est à l'étude de ces derniers phénomènes que nous nous bornerons ici.

L'analyse spectrale de la chlorophylle, en effet, conduit à des résultats tellement curieux, tellement inattendus, qu'on ne peut s'empêcher de leur accorder une place considérable dans l'histoire de cette substance. Cette analyse permet de suivre pas à pas la série des transformations successives de la substance dans l'ordre physiologique aussi bien que dans l'ordre chimique, et de déterminer en même temps, avec une extrême précision, sa présence au milieu du mélange le plus complexe et dans les circonstances les plus variées.

Les premières indications relatives à cet ordre de phénomènes remontent déjà assez loin et sont dues à Brewster, qui, en 1834, annonça la présence d'une bande noire dans l'image spectrale de la chlorophylle. Cette question est devenue, depuis quelques années, en Angleterre et en Al-

([1]) L'histoire des modifications spectrales du sang a été résumée dans un travail publié en Allemagne par M. Preyer, sous le titre *Die Blutkrystalle.* Brochure in-8 avec figures ; 1871.

On doit à M. Ritter, professeur de Chimie physiologique à la Faculté de Médecine de Nancy, les premières observations relatives aux spectres du sang modifié par l'oxyde de carbone.

lemagne, l'objet de nombreux Mémoires que M. Greg. Krauss, professeur de Botanique à Erlangen, a résumés dans un opuscule récent (1). Toutefois, au premier abord, une certaine confusion, naissant de la complexité de la substance à étudier et des phénomènes variés dont elle est l'origine, selon les conditions où elle se trouve placée, semble résulter de ces différentes recherches et rend difficile la vérification des faits annoncés ; c'est ce qui m'a engagé à en reprendre l'étude, à en dégager les points principaux véritablement acquis à la science, en y ajoutant le résultat de mes propres observations, dont l'exposé fera surtout l'objet de ce Mémoire (2).

---

(1) *Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe*. Brochure in-8. Stuttgard, 1872.

(2) A la suite de la première Note que j'ai adressée à l'Académie des Sciences sur les raies de la chlorophylle (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, décembre 1872), M. Millardet a fait un certain nombre de réflexions (même Recueil, 13 janvier 1873), sur lesquelles je ne puis me dispenser de dire un mot. Leur caractère tout personnel m'interdisait d'y répondre dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*; au point de vue scientifique, elles nécessitaient de nouvelles expériences que mes occupations et la saison surtout ne me permettaient pas d'entreprendre.

Dans une question aussi complexe que celle dont il s'agit ici, deux parts sont à faire : celle des faits acquis à la science, celle des phénomènes découverts par ceux qui, plus tard, peuvent aborder le même sujet. Les expériences que j'ai entreprises depuis deux ans, les découvertes qui en sont le fruit, communiquées à l'Académie des Sciences ainsi qu'à divers autres corps savants et connues aujourd'hui de tous les hommes compétents, prouvent combien jusque-là étaient incomplètes, souvent même erronées, nos connaissances sur ce sujet et répondent aux objections faites à mes travaux (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 30 décembre 1872, 13 janvier, 3 mars, 21 et 28 avril, 19 mai, 8 septembre 1873, 9 février 1874. — Communications diverses à l'Académie de Stanislas et à la Société de Médecine de Nancy, en réponse aux objections de M. Millardet).

II. — Observations générales sur la disposition des expériences (1).

La chlorophylle a de nombreux dissolvants. On obtient facilement une solution concentrée en faisant macérer à froid ou à une douce chaleur des feuilles récemment cueillies et contusées avec le liquide dont on a fait choix pour l'expérience. Cette dissolution, filtrée et soumise au spectroscope, laisse apparaître dans le champ de l'instrument de magnifiques bandes noires dont la position, le nombre, la largeur, l'intensité, peuvent varier dans des limites assez étendues : aussi, pour pouvoir tirer de ces phénomènes des déductions sûres, est-il indispensable de discuter avec soin toutes les circonstances qui peuvent influer sur les éléments du problème. Or ces éléments sont évidemment liés à la *nature* de la plante, dont les différentes parties peuvent être *neutres, acides* ou *alcalines ;* à son *rang* dans la classification végétale ; puis, pour un même végétal, à l'*âge,* au *climat,* à la *température,* à la *saison,* à l'*exposition,* au *sol,* au *dissolvant* qu'il est facile de modifier de mille manières, au mode d'*illumination* de la dissolution, à son degré de *concentration,* etc.

Ces différentes assertions ne sont pas de vains mots, et je les ai appuyées par des faits assez saillants pour que chacun, au besoin, puisse les contrôler (2).

Le spectroscope à un prisme convient bien et peut suf-

---

(1) J. Chautard, *Résumé des manipulations relatives à l'analyse spectrale de la chlorophylle et en général des liquides colorés donnant lieu à des bandes d'absorption* (*Mémoires de la Société de Médecine de Nancy* pour 1872).

(2) Toutes ces circonstances seront examinées et discutées avec soin dans le cours de ce Mémoire; toutefois, j'ai répondu sommairement aux objections qu'elles ont soulevées dans une Note insérée au *Bulletin de la Société de Médecine de Nancy* et indiquée plus haut.

fire pour se rendre compte des phénomènes dans tous leurs détails. On peut employer également le microscope dit de *Sorbys,* auquel se trouve adapté un petit appareil spectroscopique permettant d'opérer sur des quantités peu considérables de matière. Les spectroscopes à plusieurs prismes donnent des spectres plus étalés, mais les franges deviennent plus pâles et moins nettes. Les appareils, dits à *vision directe* conviennent moins bien également, vu la grande quantité de lumière absorbée dans le trajet des rayons de la source à l'œil.

Je me suis servi plus spécialement du spectroscope de Duboscq, dont le micromètre était réglé de telle sorte que la raie D de la soude coïncidât avec le n° 40. Le réglage différait peu en amenant la raie verte du thallium sur le n° 60. Dans mes expériences, la raie A de Fraunhofer correspondait avec le n° 10, et le n° 150 avec la raie H; partant de là, il sera toujours facile de rendre les observations comparables.

L'emploi de deux spectres, l'un direct, l'autre réfléchi, et juxtaposés, permet de reconnaître avec facilité les empiétements ou les atténuations de la lumière des différentes couleurs dans chaque série d'expériences. On peut encore n'observer qu'un seul spectre et rendre constamment et directement visible une portion de ce dernier, en agissant sur une couche liquide n'embrassant que la moitié ou les trois quarts de la hauteur de la fente du spectroscope.

Les solutions à examiner peuvent être placées dans des tubes à essai ou dans de petites fioles dites *cols droits* de divers diamètres, qu'il faut avoir soin de choisir sans stries ni bulles, dont la présence altérerait plus ou moins les images. On pose ces fioles sur une petite tablette devant la fente verticale du spectroscope, à une certaine distance de la source lumineuse, de manière que les rayons réfractés viennent converger sur l'ouverture de l'instrument. J'ai préféré me servir de cuves rectangulaires, plus longues que

larges, à faces parallèles, ou bien de petits flacons de même forme ([1]), offrant, suivant leurs dimensions opposées, des épaisseurs que l'on peut faire varier à volonté, en obliquant plus ou moins la longue face de la cuve par rapport au rayon incident.

Lorsqu'on a affaire à des dissolutions très-étendues, on pourra employer utilement les tubes de l'appareil de polarisation de Biot. Enfin, comme il peut être nécessaire, dans le cours d'une même expérience, de faire varier l'épaisseur de la couche traversée, sans pour cela altérer la concentration de la liqueur, on ne devra pas négliger l'usage d'un petit appareil analogue au lactoscope de M. Donné (décrit page 34 du *Catalogue* de Salleron, deuxième Partie).

Ces mêmes phénomènes sont facilement rendus visibles par projection, en employant soit la lumière solaire, soit la lumière électrique. Pour réussir sûrement, il faut se contenter d'un médiocre grossissement et ne placer l'écran qu'à 2 mètres tout au plus de la lentille de projection.

Cela posé, d'après les auteurs allemands, on distinguerait dans le spectre de dissolutions de chlorophylle sept raies ou bandes sombres se détachant plus ou moins sur les couleurs voisines. Mes expériences tendent à réduire à six le nombre normal de ces raies; et encore, dans les conditions où je me suis primitivement placé, conditions toujours faciles à reproduire, et qui sont les plus fréquentes, il n'y a jamais que quatre bandes bien nettement visibles. Pour moi, il est assez futile de discuter lequel de ces nombres est exact et doit être adopté, d'une part, à cause des raies nouvelles, inconnues aux Allemands, que j'ai eu occasion

([1]) Ces petits flacons sont de trois grandeurs différentes et ont été faits, d'après mes indications, à la cristallerie de Baccarat. Ils sont très-commodes pour les observations de cette nature, et je ne saurais trop en recommander l'emploi.

de découvrir, et, d'un autre côté, parce que les anciennes raies ne peuvent toutes être invoquées comme caractère spécifique de la substance verte des feuilles, pure ou altérée, les conditions de leur visibilité variant d'une manière notable avec l'étendue de la dissolution et le mode d'éclairage de l'appareil.

III. — Influence de la concentration de la liqueur ou du degré d'épaisseur de la couche observée. — Raie spécifique. — Raies surnuméraires.

Il ne sera question dans ce paragraphe, que d'expériences réalisées avec une dissolution de chlorophylle fraîche dans l'alcool à 36 degrés. Les phénomènes ont été représentés sur notre Planche A tels qu'ils se sont offerts à nos observations.

La teinture de chlorophylle, on le sait, présente une belle couleur verte par réflexion et une teinte rouge par transparence. En examinant au spectroscope une dissolution fortement concentrée et d'une épaisseur convenable, on remarque qu'elle ne laisse passer d'abord que le rouge extrême, s'éteignant brusquement vers 15 ou 16 degrés du micromètre (*Pl.* A, spectre n° 1).

Si les conditions changent, le rouge se manifeste de 10 à 18 degrés, puis est suivi d'une large bande noire se continuant jusqu'à 50 degrés, en dégradant de teinte insensiblement vers 55 degrés. L'absorption est si complète que la raie du sodium cesse d'être visible lorsqu'on introduit dans la flamme un fil de platine imprégné de sel marin. A partir de 55 degrés, le vert est très-brillant et s'aperçoit distinctement jusqu'à 70 degrés, point où les couleurs disparaissent en même temps qu'une légère ombre se manifeste entre 56 et 59 degrés (*Pl.* A, spectre n° 2).

La même dissolution, additionnée d'alcool ou vue sous une moindre épaisseur, donne une image différente. La

large bande apparaît, d'abord très-sombre, de 19 à 37 degrés, puis se continue, par une pénombre légèrement jaunâtre, jusqu'à 45 degrés; après quoi le vert reste distinct jusqu'à 70 degrés, bien que toujours faiblement voilé à son milieu. En continuant la dilution, on finit par apercevoir quatre bandes assez nettes : l'une de 18 à 25 degrés, une deuxième de 31 à 36 degrés, entre le rouge vif et le rouge orangé; une troisième à la naissance du jaune et du vert; enfin une quatrième dans le vert, de 56 à 57 degrés. Au delà de 75 degrés, l'absorption est complète. Il est à noter que ces quatre bandes vont en décroissant d'intensité, depuis le rouge jusqu'au vert (*Pl.* A, spectre n° 3).

En étendant plus encore la dissolution de chlorophylle, la couleur devient uniformément verte, par réflexion aussi bien que par transparence; quant aux bandes, la première se rétrécit en maintenant son centre de 20 à 22 degrés; les autres diminuent non-seulement de largeur, mais aussi de teinte, et finissent même par disparaître, tandis que la première reste encore très-apparente et très-noire (*Pl.* A, spectre n° 4).

En même temps que s'affaiblissent les bandes 2, 3 et 4, on peut en découvrir de nouvelles dans le bleu et l'indigo, mais moins accentuées et plus larges que les précédentes. L'une montre son centre vers 80 degrés, l'autre se présente de 100 à 105 degrés du micromètre; au delà de 120 degrés, l'extinction de la lumière est totale, et cette absorption a été indiquée par certains observateurs comme constituant une nouvelle bande. En réalité, il n'y en a que six qui, dans ces conditions du moins, soient bien nettement distinctes.

Quoi qu'il en soit, au milieu de ces variations (et de bien d'autres provenant de l'action isolée ou simultanée de la chaleur, de la lumière, des dissolvants, des acides, des alcalis, etc.), on comprend combien serait vague et incertain le caractère spectroscopique de la chlorophylle,

si la réunion de ces bandes était nécessaire pour préciser la substance. Il n'en est rien, heureusement, et mon attention concentrée sur une seule de ces bandes, la *première,* celle qui apparaît au milieu du rouge, m'a fait reconnaître qu'elle seule suffisait et constituait, pour la chlorophylle pure ou altérée, un caractère *spécifique* dont il est impossible aujourd'hui de méconnaître l'extrême *sensibilité*. En effet, en étendant la dissolution, cette bande peut varier de largeur; mais elle possède toujours une teinte foncée et des contours nets et bien dessinés; elle ne s'écarte guère de 20 à 22 degrés du micromètre, réglé comme il a été dit. Elle apparaît encore alors que toutes les autres bandes d'absorption ont depuis longtemps disparu. Je me suis assuré, à l'aide de dosages très-exacts, que de l'alcool contenant $\frac{1}{10000}$ de chlorophylle laissait apercevoir cette bande dans le rouge d'une façon non équivoque et toujours à la même place. Les tubes à obturateurs parallèles de l'appareil de Biot sont, je l'ai déjà dit, d'un usage fort commode pour augmenter la longueur de la colonne liquide soumise aux rayons lumineux. Je ne doute pas qu'un œil exercé ne puisse reculer encore la limite que je viens d'assigner.

Toutes ces expériences réussissent également bien avec la chlorophylle empruntée aux plantes les plus diverses : mousses, graminées, arbres verts, lierre, mercuriale, belladone, etc., et même aux parties les plus différentes d'un même végétal, telles que : tiges, bourgeons, feuilles, calices, pédoncules de fleurs, fruits.

Je résume ces différents phénomènes en établissant, dans les raies de la chlorophylle normale, deux catégories bien distinctes : d'abord la *raie spécifique*, celle dont nous venons d'indiquer quelques propriétés, notamment la position permanente et fixe au milieu du rouge ; puis les *raies surnuméraires,* c'est-à-dire les cinq autres, qui sont en général, sauf celle de l'orangé, très-pâles et difficiles à discerner avec la plante fraîche, pour peu que la dissolution

ne soit pas à un degré convenable de concentration. A ces caractères nous en joindrons bientôt d'autres, qui tendent à établir, entre ces deux espèces de bandes, des différences plus accentuées encore.

IV. — Influence de la source lumineuse.

Une circonstance qui fait varier les apparences spectrales de la chlorophylle, et dont il est intéressant d'indiquer les effets avec détail, c'est la *source lumineuse.*

Autant les raies de la portion la moins réfrangible du spectre sont faciles à observer, autant celles de la partie extrême, indigo et violet, sont d'une observation délicate.

S'il ne s'agit que de recherches ordinaires et courantes, destinées à déceler la présence de la chlorophylle dans une dissolution, l'usage de la flamme éclairante d'un bon bec de Bunsen ou d'une lampe à pétrole sera parfaitement suffisant et devra même être préféré à tout autre mode d'éclairage, ainsi que je le mentionnerai plus loin, même lorsqu'il s'agira d'opérations médico-légales.

Si, au contraire, on a en vue la constatation des bandes de la portion la plus réfrangible, il faut non-seulement faire usage de liqueurs d'un degré de dilution convenable, mais encore d'une lumière d'une certaine intensité; celle de la lampe à crayon calcaire et à gaz combinés m'a parfaitement réussi. On peut renfermer l'appareil dans la boîte à projection de Duboscq ou, à défaut de cette lanterne, placer au devant de la lampe une lentille dont on dirige le rayon sur la fente du spectroscope: on obtient ainsi un spectre fort bien éclairé dans sa partie bleue et violette, laissant apercevoir nettement les deux larges bandes qui caractérisent cette région.

La lampe de Bourbouze, à réseau de platine, donne des résultats de même ordre; quant à la lumière vive du magnésium, elle est trop incommode encore dans son emploi

pour que j'aie à m'en occuper ici. Dans tous les cas, elle devra être bannie de ces sortes de recherches, à cause des raies spéciales dues aux vapeurs du métal et qui troubleraient les effets que l'on a en vue de constater.

Je me hâte toutefois d'ajouter qu'à l'aide de ces divers modes d'éclairage les bandes de la première portion du spectre n'apparaissent ni plus distinctes, ni en plus grand nombre ; il semble même que, pour le rouge et le jaune, une trop forte lumière contrarie la netteté de leurs raies, ainsi qu'on a pu en juger en opérant sur des dissolutions de chlorophylle un peu étendues.

Dans le jour, la lumière des nuées, réfléchie sur un miroir extérieur, envoie assez de rayons pour rendre les phénomènes facilement visibles à l'aide d'un simple prisme.

Comme terme moyen, on se trouvera toujours bien de l'emploi d'une lampe modérateur, à huile, ou bien d'une lampe à gaz dite *à couronne*, ou enfin d'une lampe à pétrole. En aidant l'effet de ces différentes sources lumineuses par l'interposition d'une lentille, on rend les bandes extrêmes appréciables presque autant que par l'emploi de la lampe de Drummond, et cela sans ôter aux raies de la première partie la netteté qui leur est propre à l'aide d'un moindre éclairage.

La grandeur de la fente du spectroscope a besoin d'être réglée convenablement. Selon le degré d'écartement des bords, en effet, on peut non-seulement masquer plus ou moins les teintes, mais encore provoquer un déplacement notable ou même la disparition des bandes.

La lumière électrique ou la lumière solaire sont exclusivement réservées pour les projections, ainsi que nous l'avons dit plus haut. La lumière de la chaux permet bien d'obtenir sur un écran quelques effets ; mais ceux-ci sont tellement pâles et exigent une si faible distance de l'écran à la lentille, qu'il n'y a pas lieu de s'arrêter à ce mode de projection devant un public un peu nombreux.

V. — Influence du dissolvant sur le spectre de la chlorophylle.

Pour bien saisir l'action des divers dissolvants sur la chlorophylle et comprendre les effets qui en résultent au point de vue spectral, il est utile de dire un mot de la composition de cette substance.

C'est à M. Fremy que nous devons les premières notions sur ce sujet. D'après ce savant chimiste, la chlorophylle serait composée de deux principes différents : l'un jaune, qu'il a nommé *phylloxanthine*, l'autre vert bleuâtre, désigné sous le nom de *phyllocyanine*. Ce dernier jouerait le rôle d'acide vis-à-vis du premier, avec lequel il formerait une sorte de savon végétal ou de principe immédiat vert, doué d'une excessive mobilité, qui, sous l'influence de certains réactifs, acides ou bases, et probablement aussi par l'action de la végétation, éprouverait des modifications spéciales et produirait des corps différemment colorés, ainsi que M. Sorbys, dans de récentes recherches, paraît l'avoir établi.

L'existence de ces deux produits est parfaitement établie et ne saurait être révoquée en doute; mais ce qui pourrait être discuté, c'est le rôle qu'ils jouent l'un vis-à-vis de l'autre. Il est probable, en effet, que ces corps coexistent non sous forme de combinaisons, mais simplement à l'état de mélange, ainsi qu'il résulte de l'action de divers dissolvants.

La phylloxanthine est assez soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'essence de lavande; moins soluble dans les hydrocarbures liquides, tels que benzine, huile de pétrole, essence de térébenthine. Par contre, ces liquides, surtout en présence d'une certaine quantité d'alcool, dissoudraient assez facilement la phyllocyanine.

C'est sur ce fait que les chimistes allemands s'appuient

pour opérer la séparation du corps jaune d'avec la substance bleue. On agite une dissolution alcoolique de chlorophylle avec de l'essence de pétrole ; la liqueur se trouble et, par le repos, on voit deux couches se former : l'une de couleur bleu verdâtre, qui n'est autre chose que la phyllocyanine en dissolution dans le pétrole; le spectre en est fort beau et les raies bien saillantes aux places indiquées (*Pl.* A, spectre n° 3); l'autre couche, d'une belle couleur jaune-citron, est constituée par l'alcool contenant la phylloxanthine.

Voici donc ces principes séparés, et cela sans l'intervention soit d'une base, soit d'un acide, corps qui ne sont pas assez inoffensifs, chimiquement parlant, pour que leur action se borne à un simple dédoublement des principes immédiats de la chlorophylle et pour que l'on ne puisse pas craindre une altération plus profonde de ces principes.

Quoi qu'il en soit, les dissolutions de phylloxanthine et de phyllocyanine exercent sur le spectre des actions absorbantes complétement distinctes : l'une produit son effet principalement sur la partie la plus réfrangible; la seconde sur les premières couleurs, c'est-à-dire le rouge, le jaune et le vert. Les deux dernières bandes d'absorption seraient dues à l'influence de la phylloxanthine, ainsi qu'il est facile de s'en assurer en opérant avec une source lumineuse un peu puissante (*Pl.* A, spectre n° 4.)

La phylloxanthine possède un pouvoir tinctorial considérable qui peut être comparé à celui de l'acide picrique: aussi n'est-il pas nécessaire qu'une solution en renferme une grande quantité pour produire les bandes d'absorption propres à cette substance.

La chlorophylle n'est pas absolument insoluble dans l'eau; celle-ci peut en retenir quelques millièmes, fait facile à constater par l'apparition de la bande noire spécifique. Cette dissolution faite à froid (en lavant à grande eau, par exemple, des feuilles contusées de lierre ou bien

en versant quelques gouttes de teinture dans une assez grande masse d'eau et filtrant) résiste assez bien à l'ébullition et à un repos prolongé de plusieurs semaines dans l'obscurité. Elle dépend aussi de la nature de la plante employée. Certains végétaux, en effet, renferment une matière résineuse ou savonneuse qui semble favoriser la dissolution : ainsi la chlorophylle du lierre colore l'eau infiniment plus que celle de choux.

En suspension dans l'eau, les grains de chlorophylle ne semblent pas inactifs au spectroscope; ils reproduisent, un peu confusément, il est vrai, à cause du défaut de transparence de la liqueur, la raie noire du rouge. Abandonné au repos, le liquide perd en grande partie son activité, et il la reprend par l'agitation.

Si, au lieu de la neutralité qui lui est propre, l'eau est acide ou alcaline, elle se comporte différemment. Dans le premier cas, toute trace de solubilité disparaît, et la chlorophylle altérée, reprise par l'alcool, donne au prisme des effets qui seront étudiés plus loin (*action des acides*). Dans le second cas, la matière verte se dissout en assez grande quantité et donne un spectre fort remarquable dont nous indiquerons également avec soin les propriétés (*action des alcalis*).

Les dissolutions de chlorophylle dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, s'opèrent bien à froid et sont d'un très-beau vert-émeraude. Elles donnent, dans la première région du spectre, les quatre raies ordinaires, dont les teintes vont, en dégradant, du rouge au bleu, avec des intensités qui varient selon l'épaisseur ou l'étendue de la dissolution.

Les essences de basilic, de menthe, d'hysope, de lavande, etc., forment des solutions d'une fort belle couleur, donnant les mêmes apparences spectrales que les liquides précédents, pourvu toutefois que ces huiles soient complétement neutres. Si elles sont anciennes, leur légère acidité produit sur la chlorophylle des altérations qui ne tardent

pas à se traduire par des bandes d'un tout autre aspect et qui rappellent celles de la chlorophylle traitée par les acides (*voir* § X).

L'essence de térébenthine, le pétrole, la benzine dissolvent d'autant moins la matière verte que leur point d'ébullition est plus élevé : aussi plusieurs de ces dissolutions étendues convenablement laissent-elles parfois apparaître les bandes extrêmes du bleu et de l'indigo, sans qu'il soit nécessaire de recourir pour cela à un très-fort éclairage.

Le sulfure de carbone donne, avec la chlorophylle, des dissolutions de couleur assez foncée, faciles à obtenir en agitant avec ce liquide une dissolution alcoolique de chlorophylle fraîche. Les bandes sont très-accentuées et présentent à la longue une certaine analogie avec celles de la chlorophylle altérée par les acides (*voir* § XII).

Parmi les dissolvants de la chlorophylle on doit encore citer les corps gras, et particulièrement les huiles ; mais, avant de se prononcer sur les propriétés spectrales de semblables dissolutions, il importe d'étudier les caractères optiques que les huiles présentent naturellement. Or, à ce point de vue, on peut établir dans ces corps deux catégories bien distinctes : l'une comprenant des huiles inactives sur les premières couleurs du spectre [1] (huiles de ricin, d'amande douce, de noix, de noisette, d'arachide, beurre de cacao et de muscade) ; la seconde renfermant les huiles qui, sous une épaisseur plus ou moins grande, donnent lieu à une certaine absorption des premières couleurs prismatiques (huiles d'olive, de colza, de lin, de laurier). Les huiles de faîne, de chènevis, d'œillette, de palme, ne sont pas complétement dépourvues d'activité sur le rouge ; mais elles ont besoin, pour l'exercer, d'être observées sous une

(1) Il m'est arrivé de reconnaître dans quelques huiles fixes l'existence des bandes extrêmes du spectre, propres au bleu et à l'indigo (huiles d'amande, de noix, de noisette, d'olive).

épaisseur assez grande. Ces bandes sont dues à la présence de la chlorophylle soit dans l'enveloppe charnue du fruit, comme l'olive, soit dans les cotylédons de la graine.

Je me suis assuré que tous ces fruits ou graines, traités directement par l'alcool, donnaient une liqueur dont les propriétés spectrales correspondaient à celles de leur huile. Cependant l'alcoolature d'olive offre parfois (pas constamment) une particularité saillante qui ne doit point être négligée : c'est l'aspect d'une double raie noire dans le rouge, rappelant celle qui est développée par les alcalis ; nous insisterons sur ce fait plus loin (§ XI, *Action des alcalis*).

La glycérine dissout mal la chlorophylle. Dans la préparation des huiles médicinales, on prend ordinairement l'huile d'amande douce pour dissolvant. On obtient ainsi une dissolution franchement verte, offrant des bandes analogues à celles d'une dissolution alcoolique. Ces huiles vertes sont bien moins altérables, sous l'influence de la chaleur ou celle de la lumière, que toute autre dissolution de chlorophylle, fait qui a son importance en Physiologie végétale et sur lequel nous aurons occasion de revenir (§ VIII, *Action de la lumière*).

La chlorophylle des feuilles sèches semble se trouver, relativement aux huiles, dans des conditions de solubilité qui, au premier abord, diffèrent de celles de la chlorophylle fraîche. Cela tient, dans ce dernier cas, à la présence de l'eau de végétation, dont il faut avoir soin de se débarrasser par une macération préalable de la plante avec le liquide lixiviateur, opération d'autant plus nécessaire que l'action de ce dernier sera moins rapide.

VI. — Influence de la portion, de l'âge, de la nature du végétal sur le spectre de la chlorophylle.

Bien que la chlorophylle extraite des divers végétaux ou des différentes parties d'un même végétal soit toujours identique à elle-même dans sa nature et dans ses fonctions, il arrive parfois que les solutions de cette substance présentent au spectroscope des apparences qui varient dans certaines limites et qui méritent d'être passées en revue [1].

A. *Partie du végétal.*

Examinons d'abord la portion du végétal à l'aide de laquelle la solution chlorophyllée a été obtenue.

Il est établi que les feuilles sont le grand réservoir, en même temps que le lieu de plus abondante production de la chlorophylle. C'est aux feuilles que l'on emprunte généralement cette substance pour les divers essais auxquels on peut la soumettre. Ce sont des solutions de cette nature qui nous ont constamment servi dans le cours de ces recherches; cependant la chlorophylle se forme et existe dans bien d'autres parties du végétal et y conserve ses pro-

---

[1] Dans la Note que j'ai citée plus haut, M. Millardet critique des conclusions d'*ordre physiologique* qu'il *suppose* que je tire de mon travail, et il ajoute : « L'identité de la chlorophylle a été démontrée pour tous les végétaux capables d'assimiler, et j'ai la confiance que mes recherches personnelles ont contribué à ce résultat. En conséquence, il est inadmissible que le rang qu'occupe une plante dans la classification, le climat, la température, l'exposition, le sol, exercent sur la composition de ce pigment la moindre influence. » M. Millardet s'est étrangement mépris sur le sens de ma proposition, et ma première Note (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 30 décembre 1872), celle qui fait l'objet du débat, ne renferme aucune affirmation contraire à ces principes; il y est simplement question d'*analyse spectrale* et nullement de la composition du pigment désigné sous le nom de *chlorophylle*, bien que sur ce point, on le verra dans le cours de ce paragraphe et dans les suivants, il soit cependant possible de faire d'importantes réserves.

priétés optiques caractéristiques. C'est ainsi que nous avons examiné successivement des solutions préparées avec les tiges d'un grand nombre de plantes, avec les organes tégumentaires des fleurs, avec les fruits ou avec les graines. Les parties extérieures de l'enveloppe florale, le calice, offrent bien les mêmes propriétés spectrales que les feuilles, mais, au fur et à mesure que l'organe se colore et se transforme, les apparences perdent de leur netteté et finissent même par disparaître. On constate ce fait très-distinctement sur les sépales de *nénuphar*, lorsqu'on approche du centre de la fleur. Dans ce dernier cas, la raie noire caractéristique du rouge a disparu, et il ne reste plus que les bandes de la région opposée, attestant ainsi la prédominance de la xanthophylle ou d'une substance analogue. Les fruits, et notamment les fruits verts, donnent également des résultats non équivoques. Les raies deviennent d'autant plus pâles que l'ovaire approche plus du terme de maturité; elles se compliquent également par l'effet de l'acidité naturelle propre à beaucoup de ces organes.

Les bandes de la chlorophylle se retrouvent jusque dans les graines, ainsi que dans les produits huileux extraits de quelques-unes d'entre elles. Je ne reviendrai pas sur ce fait établi dans le chapitre précédent, et que j'ai constaté sur un grand nombre de graines. Je citerai en particulier les graines de colza, de moutarde, d'œillette, de lin. Il semble que cela tienne à un développement plus ou moins avancé de l'embryon ou à la coloration des cotylédons. Les amandes seules ne nous ont pas donné de bandes dans le rouge, mais nous ont offert dans la partie opposée les bandes caractéristiques de la xanthophylle.

B. *Age du végétal.*

Les éléments constituants de la chlorophylle sont loin d'être les mêmes aux différentes périodes de la vie du végétal. Dans les bourgeons, les jeunes pousses, la matière

jaune prédomine. Il en est de même des feuilles qui n'ont pas encore subi le contact de l'air et de la lumière, celles du cœur de chou, par exemple. Il est facile d'obtenir à leur aide une teinture alcoolique laissant apercevoir, selon son degré de concentration, soit les quatre premières bandes à leur place ordinaire, soit les bandes extrêmes ayant leur centre vers 90 et 110 degrés du micromètre. Celles-ci apparaissent difficilement conjointement avec les premières ; on parvient toutefois à les observer en choisissant convenablement le mode d'éclairage, ainsi que la nature du dissolvant.

Chez certaines plantes, les jeunes feuilles sont d'une couleur différente de celle qu'elles acquièrent après un complet développement ; les pousses de pivoine de jardin, par exemple, sont d'un beau rouge pourpre, tandis qu'un peu plus tard leur couleur est complétement verte. Chez certains noisetiers, certains hêtres, les feuilles adultes sont rouges ; elles deviennent vertes en vieillissant. Chez d'autres végétaux, le contraire se présente : les feuilles d'abord vertes passent au rouge avec l'âge. Sans parler des modifications produites par l'action des acides, il me suffit de dire ici que le spectre de semblables dissolutions est bien différent de celui de la chlorophylle normale. Nous avons figuré (*Pl.* B, spectre n° 5) le spectre d'une teinture de feuilles de noisetier rouge. La raie spécifique du rouge est seule apparente ; toutes les autres ont disparu dans l'absorption complète des couleurs, mais peuvent se montrer à l'aide de la dissolution dans l'huile de pétrole (§ V).

Nous ne dirons rien ici des feuilles vertes ayant acquis leur entier développement, puisque ce sont elles qui servent généralement dans nos différentes expériences ; mais, tout en conservant leur couleur propre, elles donnent une teinture dans laquelle, *au milieu du vert,* le spectre laisse apparaître une bande noire d'autant plus foncée que les feuilles touchent de plus près au terme de leur vie.

Les feuilles mortes ou jaunies sur pied donnent longtemps encore une raie dans le rouge. Cette persistance peut durer plusieurs années; quelquefois même, si les feuilles ont une certaine épaisseur ou une texture coriacée (buis, lierre, conifères, feuilles de poirier), l'altération peut n'être que superficielle, et la dissolution alcoolique conserve sa couleur verte ainsi que la propriété d'offrir plusieurs bandes surnuméraires.

Dans les feuilles étiolées, la chlorophylle est détruite plus radicalement encore, et leurs teintures ont perdu toute propriété absorbante.

C. *Saison, climat, température, exposition, sol.*

La saison où la plante est récoltée apporte des modifications du même ordre que celles qui tiennent à l'âge; nous ne nous y arrêterons donc pas.

Sur les plantes dont les feuilles présentent des colorations variées et que la culture permet de modifier, on peut reconnaître aisément l'influence que le climat, la température, le sol, l'exposition apportent dans les apparences spectrales. Des expériences multipliées ont été réalisées avec les diverses variétés de choux et de betteraves. Toutefois, je me hâte d'ajouter que, sous les divers aspects qu'elles présentent, les feuilles colorées des végétaux donnent toujours la raie spécifique accompagnée d'une ou de plusieurs autres raies surnuméraires.

D. *Nature du végétal.*

Le rang occupé par la plante dans la classification végétale n'a pas d'influence particulière sur la production du spectre. Les différences les plus saillantes résultent de l'altérabilité plus ou moins prompte de la matière verte du végétal, et sous ce rapport nous aurons à signaler des faits importants (§ VIII, *Action de la lumière*). Ajoutons en-

core que plusieurs lichens, dans la période active de leur végétation, présentent les bandes surnuméraires de la chlorophylle altérée et nullement celles de la chlorophylle récente, quel que soit le soin apporté à la préparation de la dissolution. Le *bedeguar,* excroissance chevelue du rosier produite par la piqûre d'un insecte du genre *cynips*, bien que de couleur verte, donne une teinture dans laquelle se montrent les raies de la chlorophylle altérée.

Il y a des végétaux qui renferment certains sucs propres, acides, alcalins ou colorés, qui peuvent modifier considérablement les apparences spectrales.

Si la plante est *neutre,* elle produit alors les phénomènes que l'on peut appeler *normaux,* sur lesquels je n'ai pas à revenir.

Si le végétal est *acide* (*Rumex acetosa*, *Oxalis stricta*), il donne naissance à des phénomènes particuliers qui seront mentionnés plus loin en détail (§ X, *Action des acides*).

Le végétal peut être *alcalin* (*Chenopodium vulvaria* [1]); on obtient, dans ce cas, des réactions spéciales dont nous traiterons en parlant de l'*action des alcalis* (§ XI).

Enfin, sans insister de nouveau sur les plantes renfermant des pigments colorés, nous ne pouvons cependant pas omettre de mentionner les magnifiques phénomènes dus à la teinture de feuilles d'*Hypericum perforatum.* Les feuilles de cette plante sont vertes, mais renferment, ainsi que les sépales du calice, une sorte de résine rouge qui communique sa couleur à la dissolution alcoolique. Celle-ci est verte avec les feuilles fraîches, d'un beau rouge et légèrement fluorescente avec les feuilles sèches. Examinée au prisme, elle donne une image traversée par plusieurs bandes qui varient selon que la liqueur est formée à l'aide

(1) L'alcali organique, la propylamine, que contient cette plante, a été indiqué pour la première fois par M. Dessaigne, chimiste de Vendôme.

de feuilles fraîches ou avec des feuilles sèches. Dans le premier cas ([1]), nous voyons d'abord apparaître la raie rouge spécifique à sa place ordinaire, large et bien dessinée, puis une raie beaucoup plus pâle et plus étroite dans l'orangé, suivie de deux larges bandes, l'une de 35 à 40 degrés, l'autre de 50 à 56 degrés, estompées du côté de l'extrémité la plus réfrangible. L'extinction totale se manifeste vers 70 degrés (*Pl.* B, spectre n° 6). La teinture de feuilles sèches se caractérise par cinq bandes obscures dont la première ne varie pas de position, et les quatre autres se présentent successivement de 38 à 42 degrés, de 50 à 55 degrés, de 65 à 70 degrés, et enfin de 80 à 90 degrés. Ces bandes sont légèrement affaiblies sur le bord opposé au rouge; leur alternance est parfaitement régulière ([2]). L'absorption des couleurs est complète à partir de 100 degrés, plus ou moins cependant, selon l'épaisseur ou la concentration du liquide. Ce spectre, du reste, est fort beau; les bandes en sont comme veloutées et les teintes très-brillantes. Il rappelle, par son éclat et son aspect, celui de certains gaz, et constitue en projection une fort belle expérience de cours (*Pl.* B, spectre n° 8).

Il est facile, dans ces diverses expériences, de faire la part de la matière colorante étrangère à la chlorophylle et de démontrer que ces images résultent de la superposition de deux spectres tout à fait distincts que l'on peut observer séparément. Il suffit, en effet, d'agiter la dissolution alcoolique avec un volume égal d'huile de pétrole pour que, après quelques minutes de repos, on voie se former deux couches : l'une verte offre dans le rouge, l'orangé et le vert

---

([1]) Selon le degré de l'alcool, on peut dissoudre tout d'abord plus ou moins de matière rouge et obtenir une liqueur de teintes bien différentes. Il peut se faire même qu'on ait une dissolution verte, comme avec la chlorophylle, de toute autre plante.

([2]) La liqueur, bien entendu, doit être au degré de dilution convenable.

trois bandes dont la position est bien connue et qui appartiennent à la chlorophylle; l'autre rouge donne un spectre correspondant à la résine de la plante et caractérisé par trois raies. La première tient à une petite quantité de chlorophylle et occupe toujours la même place dans le rouge; mais les deux autres ont dans le jaune et le vert des positions bien différentes.

On obtient encore un spectre avec des caractères spéciaux (*Pl.* B, spectre n° 7) en traitant la teinture fraîche d'*Hypericum* par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Ce phénomène sera étudié dans un paragraphe suivant.

Plusieurs autres plantes, telles que le *Chelidonium majus*, le *Geraninum Robertianum*, donnent également des phénomènes que l'on pourra aisément suivre au spectroscope et sur lesquels, malgré l'intérêt qu'ils présentent, je ne crois pas inutile d'insister.

VII. — Altérations spontanées des dissolutions de chlorophylle et modifications qui en résultent dans le spectre.

La chlorophylle d'une plante herbacée, desséchée rapidement à l'ombre, peut se maintenir longtemps dans un état tel que sa dissolution alcoolique, au moment où elle vient d'être faite, ne donne pas au spectroscope d'effet différent de celui d'une teinture de chlorophylle fraîche. Il n'en est plus de même d'une dissolution conservée dans un flacon rempli, bouché à l'émeri, et cela à l'abri de toute espèce de lumière. Cette liqueur éprouve une lente décomposition dont on peut suivre les progrès à l'aide de l'instrument. Une bande noire s'accuse dans le vert de 57 à 60 degrés environ; d'abord faible, puis de plus en plus sombre et étalée (*Pl.* A, spectre n° 5).

Le liquide altéré étant observé sous diverses épaisseurs ou sous divers états de concentration peut laisser voir cinq

et quelquefois six bandes, dont l'intensité varie avec le degré d'altération et la nature du dissolvant, mais dont les positions sont invariables de 20 à 24 degrés, de 34 à 38 degrés, de 45 à 50 degrés, de 55 à 60 degrés, de 65 à 75 degrés, de 85 à 95 degrés; après quoi commence, vers 100 degrés, l'extinction du reste du spectre (*Pl.* A, spectre n° 6). Toutes ces bandes se détachent nettement sur le fond coloré avoisinant; cependant elles ne sont pas toujours visibles simultanément. Elles se reproduisent, du reste, avec les mêmes caractères dans d'autres circonstances (*Action des acides, de la lumière solaire*), et semblent constituer une propriété caractéristique de la chlorophylle altérée. Il est facile d'observer que ces raies sont différentes, quant au nombre, à la position, à l'intensité relative, de celles de la chlorophylle normale (*Pl.* A, spectre n° 3). On les obtient bien isolées et fort belles à l'aide de la liqueur résultant de l'agitation de la teinture altérée avec l'essence de pétrole.

Si la dissolution est suffisamment concentrée ou vue sous une épaisseur convenable, l'élargissement des bandes est tel qu'il y a disparition de toutes les couleurs, à l'exception du jaune et du rouge extrême (*Pl.* A, spectre n° 7).

Le pouvoir de résistance du spectre de la chlorophylle semble varier d'une plante à l'autre; ainsi telle dissolution alcoolique se maintiendra un certain laps de temps sans modification; telle autre, au contraire, sera décomposée à bref délai. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on abandonne dans les mêmes conditions deux teintures, l'une de feuilles de lierre, l'autre de feuilles de choux; cette dernière donne très-promptement naissance aux bandes que nous venons d'indiquer, tandis que l'autre éprouve un changement infiniment moins rapide.

Cette altération spontanée dans l'obscurité s'opère plus lentement en hiver qu'en été.

Disons enfin que la chlorophylle extraite de jeunes

feuilles offre moins de stabilité que celle qui provient de feuilles plus âgées, et que la nature du dissolvant a également une influence considérable sur la promptitude avec laquelle l'altération se poursuit : comparer à cet effet trois dissolutions de chlorophylle, l'une dans l'alcool, l'autre dans le pétrole et la troisième dans une huile fixe.

VIII. — Modifications produites par la lumière sur le spectre de la chlorophylle.

A. *Action de la lumière blanche.*

Les modifications qui se produisent à la longue dans la chlorophylle, et dont l'examen spectral atteste la marche et les progrès, peuvent se réaliser d'une façon bien plus rapide et bien autrement énergique sous l'influence de la lumière. Ces altérations se produisent toujours par des bandes dont la nature, la position, l'intensité sont les mêmes qu'à la suite d'une modification spontanée. Il suffit, pour les faire naître, d'exposer au soleil, pendant quelques minutes, une dissolution alcoolique de chlorophylle. La teinture vert foncé ne se laisse traverser d'abord que par le rouge extrême et le vert. Bientôt elle devient plus claire, vert-olive, puis jaune, et livre passage à des couleurs intermédiaires sur lesquelles se détachent les bandes indiquées antérieurement. Ces bandes elles-mêmes, à la suite d'une insolation prolongée, s'altèrent et finissent par disparaître, attestant ainsi la destruction complète de la chlorophylle.

Les dissolutions de chlorophylle dans les huiles fixes (huiles de belladone, de jusquiame des pharmacies) offrent un pouvoir de résistance extrêmement prononcé, si bien que plusieurs mois d'exposition au soleil ne produisent sur elles qu'une altération insensible de couleur et de bandes

spectrales (¹). C'est là un fait considérable, qui permet de rendre compte d'un phénomène de physiologie végétale bien connu, de cette propriété que possède la matière verte de certaines plantes de persister longtemps dans l'arrière-saison, et cela à la faveur des matières grasses ou résineuses renfermées dans l'intérieur du tissu, ce dernier se trouvant ainsi soustrait à une combustion trop rapide.

L'altérabilité de la chlorophylle, sous la triple action combinée ou isolée du temps, de l'air et de la lumière, est bien différente aussi selon l'état de division dans lequel elle se trouve.

Des feuilles contusées et mises en suspension dans de l'eau perdent leur matière verte très-rapidement à l'air et à la lumière, tandis que des feuilles séchées en plein air, à l'ombre aussi bien qu'au soleil, peuvent conserver dans leur intérieur une portion de substance verte qui donne aux liqueurs alcooliques l'apparence d'une dissolution de chlorophylle fraîche. Telles sont surtout, avons-nous dit ailleurs, les feuilles très-parenchymateuses sur lesquelles il semble qu'une sorte de vernis superficiel garantisse les couches intérieures d'une altération plus profonde (lierre, buis, etc.). Cette préservation peut durer assez longtemps et persister sur des feuilles récoltées à l'arrière-saison, ou même sur celles qui, tombées des arbres, ont passé l'hiver à terre (pommier, poirier) et ont pris extérieurement une couleur toute différente. Leur teinture, d'un assez beau vert-olive, présente les caractères que nous avons indiqués plus haut comme étant ceux de la chlorophylle altérée, mais altérée incomplétement, ainsi que l'on peut s'en assurer par l'action ultérieure d'un acide.

Si les feuilles sont devenues entièrement jaunes, telles

(¹) Au bout de *six mois* d'exposition permanente aux ardeurs du soleil, les bandes se sont trouvées affaiblies d'intensité, mais non détruites. Celle du vert s'est rapprochée d'une manière assez notable du côté du jaune.

sont celles de platane, de marronnier d'Inde, qui jonchent nos promenades et nos places publiques à l'époque de l'arrière-saison, la dissolution, quoique plus modifiée encore sous le rapport de la teinte, offre malgré tout la bande noire caractéristique dans le rouge.

J'ai vérifié que du terreau, de la terre de bruyère donnaient avec l'alcool des liqueurs sur lesquels cette bande apparaissait encore.

Ces divers résultats, rapprochés surtout de ceux qui ont été constatés par M. Vohl [1] en 1865, prouvent que la chlorophylle serait infiniment moins altérable qu'on ne le pense généralement. D'après l'auteur précédent, une notable quantité de feuilles de marronnier d'Inde, mortes par suite d'une gelée subite, mais ayant conservé leur couleur verte, furent recueillies dans un vase, aspergées d'eau distillée et abandonnées à elle-même à l'abri de la poussière. Au bout de dix ans, cette matière, qui ressemblait à de la tourbe, fut reprise par de l'alcool et donna lieu à un liquide d'un beau vert-émeraude. J'ai moi-même examiné des teintures faites avec des feuilles conservées en magasin depuis plus de trente ans, et toutes m'ont donné les raies caractéristiques de la chlorophylle modifiée.

B. *Action des rayons de diverses couleurs.*

Après avoir reconnu les altérations que l'influence directe des rayons solaires produisent sur le spectre de la chlorophylle, j'ai cherché à préciser les conditions du problème en analysant l'action exercée par chacune des principales régions du spectre isolément.

On pourrait employer une caisse en bois divisée en plusieurs compartiments, fermés chacun, d'un côté, par un

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCV, p. 220, et *Journal de Chimie et de Pharmacie*, 1865, p. 424.

verre coloré; mais les verres que l'on rencontre dans le commerce ont rarement une couleur homogène, ils se laissent traverser par des rayons étrangers à leur teinte, et cela en plus ou moins grande quantité. Aussi ai-je préféré me servir d'une disposition expérimentale analogue à celle dont fit usage M. J. Sachs dans ses recherches relatives aux altérations physiologiques produites par la lumière sur les diverses parties des végétaux.

On prépare plusieurs petits appareils composés chacun de deux flacons concentriques, fermés l'un et l'autre avec un bouchon de liége dans lequel passe un mince fil de fer, de telle sorte qu'en débouchant le premier flacon on puisse en sortir par cela même le second. Ce dernier contient la dissolution de chlorophylle qu'il s'agit de soumettre à l'action de la lumière. Dans chaque appareil, l'intervalle des deux vases renferme des liquides différents donnant des rayons d'une couleur déterminée. Ainsi, dans l'un se trouve une teinture de fuchsine n'ouvrant passage qu'aux rayons rouges; dans un autre, du sulfate de cuivre ammoniacal ne se laissant traverser que par les rayons de l'extrémité opposée; dans un troisième, une solution jaune de safran, de curcuma ou de chromate de potasse donnant accès aux rayons moyens; un quatrième est rempli d'une dissolution d'alun ayant pour but d'arrêter les rayons calorifiques; un dernier, enfin, laissé vide, est destiné à opérer à blanc, c'est-à-dire sous l'influence directe des rayons solaires.

Tous ces appareils ont été maintenus au soleil pendant le même temps, et, à divers intervalles, on en retirait le flacon intérieur de chlorophylle pour examiner la marche de l'altération du spectre. La plus grande énergie paraît résider dans les rayons les plus éclairants; ainsi, dans le jaune les modifications spectrales se produisent tout aussi rapidement que dans la lumière blanche; elles sont un peu

plus lentes dans le rouge, plus retardées encore dans le bleu.

J'ai pu constater, en outre, un phénomène extrêmement curieux, c'est que les rayons qui ont déjà traversé une couche de chlorophylle n'ont plus d'effet sur les couleurs suivantes tant que la première n'est pas décolorée. On réalise facilement l'expérience, soit à l'aide d'une cuve à parois de glaces et à plusieurs compartiments remplis de teinture de chlorophylle, et qu'un même rayon solaire traverse successivement, soit en employant, comme tout à l'heure, un double flacon et remplissant l'intervalle par une solution de chlorophylle. Aussi longtemps que celle-ci n'est pas entièrement décolorée, la solution, dans le petit vase intérieur, ne subit qu'une légère modification; mais, aussitôt que la première couche est atteinte, la lumière commence à agir sur la seconde.

On peut prolonger cette dernière expérience durant plusieurs heures en employant, comme couche préservatrice, une solution huileuse de chlorophylle qui conserve intacte sa coloration pendant un laps de temps très-considérable.

IX. — Altération du spectre de la chlorophylle sous l'influence de la chaleur.

La chaleur modifie faiblement la chlorophylle, mais n'en opère pas aussi aisément la destruction, du moins à des températures inférieures à 100 degrés. Des feuilles séchées à l'étuve ou cuites à l'eau bouillante donnent, en les reprenant par l'alcool, une teinture dont le spectre rappelle tout à fait celui de la chlorophylle altérée par le temps, l'air ou la lumière. Cette teinture, évaporée au bain-marie et reprise par l'alcool, donne une solution jouissant des mêmes propriétés optiques que la première. Si la température dépasse 100 degrés, la chlorophylle subit des modifications qui varient avec son état de siccité ou suivant la nature de son dissolvant. On peut agir dans des

tubes bouchés, chauffés graduellement à l'aide d'un bain d'huile ou d'acide stéarique fondu.

De la chlorophylle desséchée se désorganise complétement dans le voisinage de 200 degrés, tandis que, humide ou en dissolution dans des huiles essentielles, elle ne subit à cette même température qu'une action lente, graduelle, rappelant celle que produisent l'air, la lumière et les acides.

Les dissolutions de chlorophylle dans les corps gras sont bien plus rebelles aux effets de la chaleur et peuvent, pendant plusieurs heures, résister à une température de 225 à 250 degrés, ainsi qu'il est facile d'en faire l'expérience à l'aide d'huile de belladone ou de jusquiame.

Ces expériences, je l'avoue, sont encore incomplètes; elles seront continuées et formeront l'objet d'un travail dans lequel on analysera en même temps l'influence que l'électricité exerce sur les apparences spectrales de la chlorophylle.

X. — Modifications du spectre de la chlorophylle sous l'influence des acides. — Raies accidentelles temporaires. — Raies accidentelles permanentes.

L'action des acides sur les dissolutions alcooliques de chlorophylle varie avec la nature, la quantité du réactif employé, ainsi qu'avec l'état de formation et de destruction plus ou moins avancé de la chlorophylle. Ces sortes de réactions nous offrent des résultats entièrement nouveaux, fort curieux et tout à fait positifs, sur lesquels je suis bien aise d'appeler l'attention des physiologistes et des chimistes.

Nature de l'acide. — Bien que les divers acides examinés (acides acétique, oxalique, sulfurique, chlorhydrique) doivent nous conduire, en dernière analyse, à des résultats du même ordre, toutefois chacun d'eux n'opère pas avec la même rapidité ni avec une égale énergie. Il y a donc

3.

lieu de bien préciser la nature de l'acide dont on fait usage. Toutes mes expériences ont été réalisées (sauf indication du contraire) avec l'acide chlorhydrique de concentration moyenne et introduit par gouttes dans la dissolution. Selon la quantité employée de cet acide, on obtient des réactions différentes, étudiées par M. Filhol et par M. Fremy, auxquelles correspondent des apparences spectrales très-distinctes.

État de la chlorophylle. — La chlorophylle peut être empruntée à des feuilles de formation récente ou à des feuilles sur lesquelles la végétation est complétement arrêtée depuis un temps plus ou moins long. Les acides y font naître un certain nombre de raies *surnuméraires* que j'appelle *accidentelles* et dont l'analyse exacte paraît avoir échappé jusqu'ici à tous les observateurs.

Dans un cas, ces raies *accidentelles* sont *temporaires*; dans d'autres, elles sont *permanentes*. Ces dernières peuvent parfois se confondre avec celles que le temps, l'air ou la lumière engendrent sur les dissolutions ordinaires de chlorophylle.

A. *Raies accidentelles temporaires.*

Les expériences réussissent parfaitement avec les feuilles dans lesquelles les éléments de la chlorophylle ne sont pas encore arrivés à un état complet de stabilité (ortie, lilas, vigne, marronnier d'Inde, lierre, betterave, etc.). Je vais essayer de résumer les particularités les plus essentielles de mes observations, en prenant pour type la solution alcoolique de feuilles jeunes et fraîches d'ortie.

Ces feuilles sont contusées rapidement dans un mortier et arrosées avec de l'alcool ordinaire du commerce à 36 degrés. On exprime avec les doigts et l'on filtre. La teinture verte qui en résulte donne les quatre bandes dégradées, du rouge au vert, de la chlorophylle fraîche. La bande noire

spécifique apparaît de 20 à 24 degrés. Cela étant, on ajoute avec une baguette une goutte d'acide chlorhydrique; aussitôt la bande noire du rouge se transporte latéralement vers 15 degrés, en même temps que la limite du rouge se recule dans la même proportion. La liqueur jaunit et se trouble légèrement. Cette bande fortement élargie est, en réalité, composée de deux raies distinctes qu'on parvient à séparer, soit en étendant légèrement la liqueur avec de l'alcool, soit, et plus sûrement, en diminuant l'épaisseur de la dissolution. L'une de ces bandes apparaît à la place ordinaire de 20 à 22 degrés, c'est la raie spécifique; la seconde, *accidentelle* (double elle-même quelquefois), se montre, vers 15 degrés, précédée et suivie d'une teinte rouge très-franche (*Pl.* B, spectre n° 4) [1]. Dans le reste du spectre, les couleurs sont légèrement assombries; ce n'est que plus tard (l'intervalle de temps varie d'une demi-heure à un jour) que se dessinent à leur place ordinaire les bandes surnuméraires de la chlorophylle altérée, en même temps que la bande accidentelle du rouge extrême s'éteint graduellement dans l'ombre qui limite le spectre de ce côté.

L'addition de l'alcool doit être faite avec réserve; car il pourrait arriver qu'en étendant la liqueur, loin de séparer la bande accidentelle, on l'empêchât de se montrer, et cela en détruisant le composé éphémère auquel elle doit son origine.

---

(1) Pour apercevoir nettement cette bande, je ne saurais trop recommander une scrupuleuse vigilance dans l'observation (attendu que le phénomène ne dure parfois que dix à quinze minutes). Il faut aussi remplir plusieurs autres conditions indiquées au commencement de ce Mémoire et dépendant de la disposition de l'appareil, du choix de la source de lumière, du réglage du micromètre, etc. La grandeur de la fente du spectroscope doit être soigneusement observée, attendu que selon son diamètre, ici surtout, on peut non-seulement masquer plus ou moins les teintes, mais encore provoquer un déplacement notable et même la disparition des bandes qu'il s'agit d'observer.

La génération de cette bande accidentelle offre de nombreuses variétés: ainsi il pourrait se faire que la bande primitive du rouge n'éprouvât de modifications ni dans sa position, ni dans son étendue, mais que l'on vît la limite du rouge se reculer et de là surgir en même temps une raie sombre très-fine, suivie bientôt d'une seconde, lesquelles finissent par se réunir en une seule bande épaisse, foncée, qui acquiert la même largeur et la même teinte que la première, mais qui ne tarde pas non plus à disparaître dans l'extrémité obscure de l'image spectrale.

Comme détail important, j'ajouterai que, si les feuilles exprimées une première fois sont reprises par l'alcool, on obtient une nouvelle teinture douée d'une moins grande sensibilité que la première. Cette impressionnabilité de la dissolution diminue également après quelques jours de préparation. Les feuilles anciennes mais non altérées se prêtent moins bien que les jeunes aux phénomènes qui viennent d'être indiqués. J'ajouterai que ces bandes accidentelles et les bandes surnuméraires de l'orangé, du jaune et du vert paraissent antagonistes, c'est-à-dire que, toutes les fois que les premières se montrent d'une manière immédiate, les secondes sont à peine visibles; tandis que, si celles-ci apparaissent spontanément, on peut affirmer que celles-là ne se produiront pas.

Lorsqu'on filtre la dissolution au moment où les deux bandes sont vues nettement dans le rouge, il y a disparition de la raie accidentelle dans la liqueur limpide qui ne donne plus que la bande spécifique ainsi que les bandes surnuméraires de la portion la plus réfrangible du spectre.

Si, par le repos, la dissolution s'éclaircit, il y a même disparition de la bande accidentelle, et on la fait momentanément réapparaître par l'agitation.

Ces phénomènes, dont je poursuis en ce moment l'étude, paraissent tenir à la nature même des éléments de la chlorophylle, laquelle, à l'état frais, contiendrait une

substance brune, plus impressionnable sous l'influence des acides que ne le sont les principes bleu et jaune, et qui disparaîtrait ou s'altérerait avec l'âge de la plante.

Les résultats précédents sont obtenus (et cela naturellement à cause de l'acidité de la plante) avec les feuilles d'oseille; mais, ce qui est plus curieux encore, c'est qu'ici la raie accidentelle, après avoir atteint la même intensité que la bande spécifique, se fonce de plus en plus en même temps que celle-ci s'affaiblit; si bien qu'au bout d'une heure cette dernière a quelquefois complétement disparu et qu'il ne reste plus qu'une seule bande d'absorption de 2 ou 3 degrés de largeur, ayant son centre vers 15 degrés. Afin de se rendre compte de tous les détails du phénomène, il est souvent nécessaire, vu la faible coloration de la liqueur, de faire usage d'une cuve de 8 à 10 centimètres d'épaisseur.

B. *Raies accidentelles permanentes.*

Supposons maintenant qu'au lieu d'employer une solution alcoolique de chlorophylle fraîche et récemment formée on fasse usage d'une teinture préparée avec des feuilles encore vertes, lavées préalablement avec un peu d'alcool, ou avec des feuilles séchées rapidement à l'ombre et qui ont conservé leur couleur; on obtient alors, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, une réaction qui se distingue de celle qui vient d'être signalée en ce que les bandes deviennent permanentes et occupent des positions fixes et invariables.

a. Et d'abord, employons peu d'acide, agitons la teinture de chlorophylle avec le bout d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique, et cela pendant que l'on a les yeux fixés sur le spectre. On est témoin alors d'une sorte de changement à vue : une bande sombre s'accentue dans le vert (*Pl.* A, spectre n° 5), à peu près à la place où se dessinait celle de la chlorophylle normale. Puis de nou-

velles bandes se forment, de vives couleurs les séparent, mais ne tardent pas à s'éclipser, par suite du trouble survenu dans la liqueur, dont la teinte devient olive (Filhol). Ce magnifique spectacle réapparaît après filtration, cela plus nettement et d'une manière permanente (*Pl.* A, spectre n° 6).

Voici quelle est la nature et la position de ces bandes : une première se montre de 17 à 27 degrés, au milieu du rouge ; une deuxième, dans l'orangé, de 32 à 38 degrés, suivie d'une nuance jaune éclatante ; une troisième, assez pâle, de 45 à 48 degrés, atteint le commencement du vert ; une quatrième envahit la partie moyenne du vert de 56 à 59 degrés ; puis, vers 70 degrés, l'absorption des couleurs est complète.

Sous une épaisseur suffisante, toutes les couleurs peuvent être masquées, à l'exception du jaune et du rouge extrême (*Pl.* A, spectre n° 7).

En étendant la dissolution ou bien en diminuant son épaisseur et augmentant l'intensité lumineuse de la source, de nouvelles bandes se manifestent : l'une à l'extrémité du vert, de 68 à 75 degrés, généralement assez visible ; une autre, couvrant le milieu du bleu, vers 80 à 85 degrés, et enfin une dernière, très-pâle, voilant l'indigo, dans le voisinage de 120 degrés, et suivie d'une extinction totale. Il n'est pas rare, dans ce cas, de voir disparaître la bande qui couvrait la première partie du vert.

Toutes ces bandes ont la plus grande analogie avec celles que présente la teinture de chlorophylle altérée spontanément ou préparée à l'aide de feuilles sèches légèrement brunies. On les aperçoit très-distinctement, à l'aide de la solution dans l'huile minérale, obtenue par l'agitation de celle-ci avec la teinture alcoolique.

b. Si, au lieu de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on verse un filet d'acide acétique dans la solution de chlorophylle, ces franges sont encore les mêmes, mais

elles sont plus lentes à se produire; la transformation suit les mêmes phases que sous l'action de l'air ou de la lumière, et la réaction n'est complète qu'au bout de quelques heures.

c. Supposons actuellement que l'on verse tout de suite de l'acide chlorhydrique en excès dans la teinture de chlorophylle; la liqueur ne se trouble pas, ou du moins le précipité formé se redissout aussitôt; puis la teinte devient d'un beau bleu verdâtre (Fremy) et correspond à un spectre différent que signalent quatre raies distinctes (*Pl.* A, spectre n° 8): l'une de 20 à 26 degrés, très-noire et toujours à contours nets; puis trois autres, égales et assez foncées, quoique moins que la première, se montrent de 35 à 38 degrés, de 45 à 48 degrés, de 58 à 62 degrés. Les bandes extrêmes semblent faire défaut. Le bleu apparaît avec un vif éclat et l'extinction de l'extrémité varie suivant l'épaisseur.

Dans la liqueur bleue signalée par M. Fremy et obtenue à l'aide d'un mélange éthéro-chlorhydrique, la chlorophylle cesse d'exister, ou tout au moins sa transformation est tellement profonde que les bandes ont en grande partie disparu.

C. *Mélange des raies précédentes à celles de produits colorés autres que celles que la chlorophylle.*

La matière colorante qui accompagne la chlorophylle dans certaines plantes (*betteraves rouges, choux rouges, Hypericum perforatum*) n'apporte aucun obstacle à l'apparition de la bande *accidentelle temporaire,* dans les conditions énoncées plus haut (A); mais elle peut masquer plus ou moins quelques-unes de ces raies *accidentelles permanentes* indiquées tout à l'heure (B). Quant à la bande spécifique du rouge, elle apparaît toujours à sa place habituelle et avec les caractères qui lui sont propres.

Considérons, par exemple, la dissolution alcoolique des variétés à feuille rouge, de betterave, de chou ou de noisetier. Sous un état convenable de concentration, nous ne verrons que le rouge extrême; en étendant avec l'alcool, la bande spécifique se dessine, puis bientôt une autre au milieu de l'orangé. Cette dernière couleur est très-vive, sans toutefois dépasser le jaune, qui reste complétement éteint, ainsi que le reste du spectre. Une seconde addition de liquide laisse apparaître du vert précédé d'une bande souvent très-large, envahissant le jaune. Enfin, si l'on continue l'addition d'alcool, une nouvelle bande surgit au milieu du bleu, en même temps que disparaissent les raies du vert et de l'orangé. Pendant ces diverses manipulations, la raie spécifique demeure visible avec des largeurs qui dépendent du degré de concentration. Si dans ces liqueurs successives on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, elles prennent alors une teinte rouge nettement accentuée, et toute la partie moyenne du spectre, plus ou moins absorbée, ne laisse apercevoir qu'un peu de bleu extrême et de violet.

L'action de l'acide chlorhydrique sur la teinture de feuilles fraîches d'*Hypericum* est conforme aux règles précédemment établies. Seulement, comme nous avons ici une image qui n'est que la résultante de celle de la chlorophylle et de celle de la matière résineuse rouge, il advient quelquefois que la bande centrale se subdivise en plusieurs raies appartenant à l'un ou à l'autre des spectres superposés (*Pl.* B, spectre n° 7).

Des faits consignés dans ce paragraphe résulte donc nettement que l'âge et la nature de la plante, la saison où elle est récoltée, peuvent modifier les apparences spectrales résultant de l'action des acides sur la chlorophylle au point de mettre ainsi en évidence des phénomènes moléculaires dont, par tout autre moyen, il serait impossible d'acquérir la moindre notion.

XI. — Modification des raies de la chlorophylle sous l'influence des alcalis.

L'action que les alcalis exercent sur la chlorophylle, étudiée par M. Fremy dans ses importantes recherches sur la composition chimique de la matière verte des plantes, peut se caractériser facilement au spectroscope, à l'aide de certaines particularités aussi curieuses qu'imprévues, qui n'ont point été indiquées jusqu'ici.

A. *Action de la chaleur.*

Si l'on traite une dissolution alcoolique de chlorophylle par quelques gouttes d'une solution de potasse caustique ou par l'ammoniaque, il ne se manifeste, en apparence, aucun changement bien profond. La couleur de la dissolution reste la même, et les quatre bandes de la première région du spectre ne semblent nullement altérées ; mais en opérant à chaud, avec la potasse surtout, les choses se passent différemment, et le résultat est tellement précis qu'il constitue un des caractères fondamentaux du spectre de la chlorophylle.

En supposant toujours l'appareil réglé comme je l'ai dit au début de ce travail, la bande noire spécifique du rouge se dédouble en deux raies fixes de position, mais dont la largeur et l'intensité dépendent d'une action plus ou moins prolongée. Les autres raies propres à la chlorophylle ont en même temps disparu complétement ; le jaune toutefois est en grande partie absorbé.

On peut arriver au résultat, soit en faisant bouillir une dissolution alcoolique de chlorophylle avec un petit fragment de potasse, soit, et mieux encore, en traitant directement la matière verte des feuilles (mousse, lierre, mercuriale, choux, jusquiame, belladone, pariétaire, etc.) par de l'eau en ébullition contenant $\frac{1}{100}$ de potasse. L'eau, qui

dans les conditions ordinaires ne retient que quelques millièmes de son poids de chlorophylle, ainsi que je m'en suis assuré à diverses reprises, en dissout ici une plus grande quantité et prend une teinte olive foncée. Le spectre de la dissolution offre le dédoublement de la raie noire propre au rouge; une portion apparaît de 19 à 22 degrés; une seconde se montre de 26 à 29 degrés, se détachant l'une et l'autre sur la teinte rouge vif qui les précède, les sépare et les suit.

Selon le degré de concentration de cette eau mère, on peut obtenir les apparences reproduites sur notre *Pl.* B, spectres n[os] 1, 2 et 3. Placée dans l'obscurité, elle conserve très-longtemps ses propriétés, et, en l'évaporant à siccité au bain-marie, elle donne un résidu qui, repris par l'alcool, offre identiquement la même bande dédoublée.

En traitant par l'alcool les feuilles qui surnagent la dissolution précédente, on reconnaît sur la teinture verte ainsi obtenue un dédoublement identique, sinon plus net, de la même raie (*Pl.* B, spectre n° 3). Mais ce qu'il y a de plus remarquable, c'est l'impressionnabilité de la liqueur sous l'influence de divers réactifs.

Ainsi, vient-on à verser dans le liquide quelques gouttes d'acide acétique concentré, immédiatement la double raie s'évanouit, les deux bandes noires se rejoignent en se resserrant de 21 à 28 degrés environ. Si l'on fait suivre cette addition d'acide acétique de celle d'un peu d'ammoniaque, aussitôt les deux bandes réapparaissent comme précédemment; une nouvelle quantité d'acide acétique les ferait se rejoindre, puis elles se reformeraient à l'aide de l'ammoniaque, et ainsi cinq à six fois de suite, jusqu'à ce que la teinte de plus en plus pâle des bandes mette obstacle à leur manifestation. Enfin si, après la première ou la seconde saturation par l'ammoniaque, on abandonne pendant quelques heures le liquide à lui-même, on voit surgir une troisième bande vers 18 degrés. Ces trois bandes, séparées par un

intervalle rouge de 1 ou 2 degrés du micromètre, ont ordinairement la même intensité; cependant il m'est arrivé parfois de constater sur l'une d'elles quelque différence, sans trop pouvoir assigner la cause de cette anomalie.

Si l'on remplace l'acide acétique par l'acide chlorhydrique, il peut se faire que l'une des trois raies vienne à manquer tout à fait; elle est remplacée alors par une autre bande située dans une région différente du spectre, et, à cet égard, l'instabilité de cette raie est telle qu'il m'est difficile de donner une conclusion générale, tant pour l'apparence que pour la production du phénomène.

Au contraire, la production de deux raies par la potasse réussit toujours à merveille non-seulement sur la chlorophylle fraîche, mais encore sur celle qui a subi l'action du temps, de l'air ou des acides, ou qui se trouverait accidentellement mélangée à divers produits. Si j'ajoute que ni les raies du sang, ni les raies de la bile, ni celles d'aucun liquide organique ne présentent des propriétés analogues, j'aurai suffisamment démontré l'importance du caractère dont il s'agit ici.

B. *Action de la lumière.*

Le dédoublement de la raie spécifique, si facile à obtenir par la potasse favorisée d'une douce chaleur, se réalise non moins sûrement sous l'influence des mêmes alcalis aidés de la lumière, principalement de la lumière verte tamisée par une dissolution huileuse de chlorophylle (*voir* § VIII). Ainsi, quelques gouttes d'ammoniaque, ajoutées à une solution alcoolique de vert de feuilles, provoquent le dédoublement de cette bande au bout de très-peu de temps. Dans l'obscurité, le même dédoublement se produit à la longue, notamment sur les feuilles jeunes; la lumière bleue la développe bien mieux que les rayons rouges.

C'est à cette influence combinée des alcalis et de la lu-

mière qu'il faut attribuer le développement de la double bande offerte par certaines dissolutions alcooliques d'olives. Si l'on réfléchit, en effet, que les olives que nous mangeons sur nos tables n'ont point atteint, au moment où on les récolte, leur dernier degré de maturité, qu'elles possèdent alors une saveur amère et désagréable que l'on corrige en les faisant macérer dans une saumure avec différentes plantes aromatiques, et aussi après les avoir laissées pendant quelque temps dans une eau alcaline (ordinairement une lessive de cendres), nous aurons l'explication naturelle de ce fait. Au contraire, l'huile extraite des fruits parvenus à leur terme de maturité devra présenter la raie du rouge dans leur état normal, simple et non dédoublée, quelle que soit d'ailleurs l'épaisseur de la couche traversée par les rayons lumineux, ce que l'expérience confirme.

Cette double bande, due à l'action des alcalis, se maintient assez bien à l'obscurité pendant plusieurs mois, mais résiste peu à l'action d'une lumière intense; aussi ne tarde-t-elle pas à disparaître des dissolutions où une action préalable l'avait développée. C'est là un fait intéressant à noter, qui explique de nombreuses anomalies dans la production du phénomène dont il s'agit, sans toutefois rien lui enlever de sa constance et de sa généralité. Il explique, par exemple, comment, dans une même barrique d'olives destinées à la table, se rencontrent des fruits offrant la propriété en question et d'autres qui n'en manifestent pas trace.

Un autre fait non moins curieux et qui, d'après ce qui précède, s'interprète avec la même facilité, nous est fourni par la teinture des feuilles du *Chenopodium vulvaria*. Cette plante contient un alcali organique, la propylamine ; aussi sa teinture, après quelques jours de préparation, ou chauffée dans un tube bouché, laisse-t-elle généralement apparaître le dédoublement de la raie spécifique.

XII. — Bandes surnuméraires produites dans les dissolutions de chlorophylle sous l'influence d'agents sulfurés.

La nature du dissolvant exerce, avons-nous dit, une influence considérable sur les apparences spectrales de la chlorophylle. Déjà j'ai signalé le peu d'altérabilité de cette matière dissoute dans les huiles fixes: ainsi plusieurs huiles médicinales des pharmacies ont été maintenues à l'air et en pleine exposition du midi pendant huit à dix mois sans que leur teinte ait changé; les bandes, dans le vert, se sont légèrement déplacées en pâlissant.

Dans la benzine, l'altérabilité de la chlorophylle est assez prompte sous l'influence du soleil, mais infiniment moins que dans l'alcool. Toutefois, si à ce dernier on ajoute un peu de potasse, la couleur verte persiste plus longtemps, en même temps que la bande du rouge finit, à la longue, par *se dédoubler*, comme elle le fait immédiatement sous l'influence de la chaleur.

Le même dédoublement s'opère à l'aide de l'action prolongée du sulfhydrate d'ammoniaque; cependant la seconde bande n'apparaît pas toujours à la même place : quelquefois elle se présente dans la partie du rouge la moins réfrangible. Les circonstances qui produisent ces modifications sont assez difficiles à préciser. Malgré cela, je suis parvenu à me rendre maître de la réaction d'une manière très-nette dans certaines conditions déterminées, soit à l'aide d'une chlorophylle quelconque dissoute dans le sulfure de carbone, soit avec une solution alcoolique de chlorophylle de certaines crucifères, de chou, par exemple, additionnée d'un peu d'ammoniaque. Il faut un assez long séjour à l'obscurité pour que l'effet se produise.

Toutes les bandes *surnuméraires*, signalées précédemment dans la chlorophylle, ont été observées dans la partie

du spectre plus réfrangible que le rouge. Il n'y a d'exception que pour les bandes que je nomme *accidentelles,* et qui prennent naissance dans le rouge naissant avec la chlorophylle récente dissoute dans l'alcool et traitée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Or c'est précisément vers cette même région qu'apparaît la seconde bande dans la dissolution sulfocarbonique de chlorophylle ou dans la solution ammoniacale de feuilles de crucifères. Cette bande est très-fine, quelquefois assez pâle, et exige une bonne disposition d'appareils pour être observée. La bande *spécifique* du rouge reste à sa place et parfaitement intacte, tandis qu'à côté, et dans la région rouge obscure, apparaît la bande surnuméraire en question.

Les rayons lumineux rouges et verts permettent à cette raie de se développer plus facilement; mais, dans tous les cas, il faut plusieurs semaines pour la voir apparaître.

Je crois devoir insister sur cette particularité fort remarquable, eu égard aux applications dont la recherche de la chlorophylle peut être l'objet dans les matières excrémentitielles, ainsi que nous le verrons tout à l'heure, lesquelles renferment souvent des éléments sulfurés susceptibles de donner naturellement naissance aux apparences que je viens d'indiquer. Une fois prévenu du fait, il est toujours facile d'en tenir compte et de distinguer les bandes *surnuméraires* de la chlorophylle des bandes fixes de la bile, les seules avec lesquelles, au premier abord, on pourrait les confondre.

XIII. — Recherches de la chlorophylle dans des produits colorés divers.

De toutes les raies de la chlorophylle, celle qui ne fait jamais défaut et qui constitue un caractère distinctif de la substance pure ou altérée est, je l'ai déjà dit, la bande noire située dans la partie moyenne du rouge, c'est-à-dire

entre les raies B et C de Fraunhofer ou, si l'on veut, entre les numéros 20 et 24 du micromètre, réglé comme il a été indiqué. La persistance de cette raie est telle, que l'on peut arriver à reconnaître la présence de la chlorophylle dans une dissolution qui n'en contient que des quantités infinitésimales. D'un autre côté, le mélange d'une matière de couleur différente ne met nullement obstacle à l'apparition de la raie noire spécifique de la chlorophylle, à la seule condition que cette dernière ne sera pas précipitée de la dissolution. C'est ainsi que les teintures de feuilles de plantes colorées, les teintures jaunes de safran ou de curcuma, qu'une solution rouge de fuchisne, que celle de tournesol, additionnées d'une certaine quantité de chlorophylle alcoolisée, laissent apparaître immédiatement, au milieu du rouge, le trait noir caractéristique de cette couleur. Un mélange de deux dissolutions étendues, l'une de sang ou de bile, l'autre de chlorophylle, permet encore d'apercevoir sans s'y méprendre les raies spécifiques de chacune de ces différentes substances.

Le mélange d'un sel métallique coloré avec la chlorophylle laisse encore apercevoir pendant quelques instants la raie de cette dernière; mais la liqueur ne tarde pas à se troubler, par suite de la précipitation de la chlorophylle, et, après filtration, le liquide ne donne plus de bandes.

La chlorophylle, si facile à modifier au point de vue organique, quand on envisage les fonctions qu'elle est appelée à remplir dans le règne végétal, jouit, au contraire, d'une fixité remarquable, si l'on considère seulement les propriétés spectroscopiques.

Sans doute, les agents d'oxydation, tels que l'ozone, l'eau oxygénée, le chlore, la détruisent immédiatement et sans retour. Les acides, au contraire, faibles ou concentrés, l'iode, le travail digestif, laissent aux bandes d'absorption une persistance et une netteté sur lesquelles je ne saurais trop insister.

Tous ces résultats, je les signale avec soin, vu l'importance qu'ils peuvent avoir dans certaines questions médico-légales. Comme ici l'attention doit se porter principalement sur les raies des couleurs les plus lumineuses, l'éclairage à l'aide d'un bec ordinaire de Bunsen est bien suffisant, et je puis dire qu'il m'a toujours parfaitement réussi. Quant aux bandes de l'indigo et du violet, elles sont, dans le cas qui nous occupe, d'une constatation délicate, parfois même irrégulières; de plus, elles exigent des appareils spéciaux qui ne se trouvent pas toujours à portée dans les laboratoires : aussi ne me semble-t-il pas utile de revenir sur le parti très-imparfait, et par suite fort secondaire, que l'expert pourrait en tirer.

A la *sensibilité* et à la *sûreté* des caractères fournis par la bande spécifique se joint encore ce que j'appelle la *généralité*. Ainsi j'ai pu retrouver là aisément la chlorophylle dans les résidus de la digestion et m'assurer qu'elle n'avait éprouvé ainsi d'autre altération que celle que le temps ou les acides lui font ordinairement subir.

En traitant les excréments humains ou ceux de divers animaux par l'alcool, on obtient une liqueur qui absorbe d'une manière assez complète les couleurs les plus réfrangibles du spectre, en même temps que, dans le rouge moyen et l'orangé, apparaissent deux des raies spécifiques de la chlorophylle. La région verte est souvent altérée par une bande noire qui semble dépendre du spectre de la bile, toujours plus ou moins mêlée aux fèces. L'intensité et la largeur de cette dernière bande peuvent être modifiées suivant certaines circonstances physiologiques et pathologiques essentiellement variables et que l'on peut prévoir.

On réussit toujours fort bien ces diverses expériences en commençant par évaporer les matières fécales au bain-marie jusqu'à siccité; on en fait ensuite une poudre qui, reprise par l'alcool, fournit une teinture légèrement colorée en brun, et qui, soumise au spectroscope, donne, indépen-

damment de la raie spécifique, plusieurs raies surnuméraires de la chlorophylle. S'il pouvait régner quelques doutes sur la nature de ces raies, le traitement par la potasse, tel que nous l'avons indiqué plus haut, suffirait pour le faire cesser, la raie spécifique se dédoublant aussitôt.

C'est ainsi que j'ai pu m'assurer de la présence de la chlorophylle dans les résidus de la digestion, non-seulement chez l'homme, mais chez tous les animaux herbivores et même omnivores, soumis à une alimentation mélangée.

Les animaux dont j'ai examiné les produits sont le cheval, la vache, le mouton, la chèvre, le lion, le chien, le chat, le lapin, la cantharide, le hanneton, diverses chenilles, le limaçon : tous ont permis d'obtenir non-seulement la raie spécifique, mais plusieurs raies surnuméraires propres à la chlorophylle. Je me hâte toutefois d'ajouter que, chez les herbivores, le phénomène s'est manifesté avec une netteté infiniment plus grande que chez les omnivores. Avec tous, il a été facile de faire varier les apparences en modifiant le régime alimentaire; ainsi, en nourrissant un chien et un chat exclusivement de viande pendant plusieurs jours, on arrive à diminuer l'intensité de la raie spécifique et même à la faire disparaître complétement. Des poulets élevés en liberté dans un jardin et d'autres nourris en endroit clos avec du son ou du grain m'ont présenté des différences analogues. Chez les herbivores et chez le lapin en particulier, cette disparition n'a jamais lieu complétement. Ayant soumis pendant plusieurs jours des lapins à un régime alimentaire dépourvu de chlorophylle (pommes de terre, carottes, etc.), j'ai toujours retrouvé la raie noire du rouge dans les produits examinés, résultat qui correspond à un fait connu des physiologistes, à savoir que le tube digestif d'un lapin, même après un jeûne rigoureux de plusieurs jours, ne se vide jamais complétement, tandis que, chez les omni-

vores, l'évacuation intestinale finit toujours par devenir à peu près complète avec le temps.

En opérant sur les résidus digestifs, chez l'homme en bonne santé et dans les conditions normales d'alimentation, on a pu constater qu'après trois jours d'abstinence d'aliments chlorophyllés, le caractère de la chlorophylle cessait d'apparaître et qu'il se montrait dès le lendemain du jour où l'on reprenait un régime mêlé de matière verte (salade, épinards, etc.).

On comprend, dès lors, tout le parti que le physiologiste ou le médecin devra, dans certains cas, tirer de phénomènes de cette nature.

La toxicologie, la médecine légale, pourront, elles aussi, invoquer les caractères optiques de la chlorophylle pour éclairer certaines questions avant que les forces chimiques n'interviennent et ne désorganisent les produits à analyser.

Du vin, par exemple, est-il soupçonné empoisonné à l'aide de teinture ou de suc de ciguë, de belladone, etc., un simple examen spectral, sans porter la certitude dans les esprits, pourra donner plus ou moins de probabilité à l'accusation et, en même temps, mettre sur la voie des opérations auxquelles l'expert devra postérieurement se livrer. Les matières de vomissements ou celles contenues dans l'estomac, et, dans les intestins, examinées de la même manière, permettront, elles aussi, suivant les circonstances, de fournir des renseignements utiles pour diriger l'analyse.

Le pharmacien pourra, de son côté, sinon distinguer complétement les alcoolatures d'avec les teintures, constater du moins l'altération que ces diverses préparations ont éprouvée par l'effet du temps et de la lumière [1]. En pas-

---

[1] Il est utile toutefois de se rappeler que deux dissolutions peuvent

sant en revue un grand nombre de teintures pharmaceutiques, j'ai reconnu dans celles de cantharides quelques-unes des raies de la chlorophylle et spécialement les bandes du rouge et de l'orangé. Cette liqueur, préparée avec l'alcool suivant les prescriptions du Codex, est d'un vert brun assez foncé, couleur que l'on pourrait attribuer à la matière verte des élytres ou des pattes du petit animal; mais, indépendamment que ces pigments sont insolubles dans l'alcool, il y a un moyen direct de démontrer que cette apparition des raies est due à la présence dans les intestins de la chlorophylle provenant des feuilles dont se sont nourris ces insectes. Il suffit d'examiner séparément deux teintures préparées, l'une avec les élytres et les pattes seules, l'autre avec le reste du corps, et principalement l'abdomen. La première, à peine colorée, n'a pas amené au spectre des résultats appréciables; la seconde, fortement teintée, a fourni de prime abord, au milieu du rouge, une raie noire nettement accusée, dont il a été facile de réaliser le dédoublement par l'action de la potasse ([1]).

---

présenter des teintes en apparence tout à fait identiques et se comporter d'une manière toute différente au point de vue spectral. Des dissolutions même incolores, comme le sont celles de didyme ou de lanthane, font naître des raies d'absorption dans certaines régions du spectre. Ainsi donc, par la couleur seule, il est impossible de juger de la nature ou de l'état d'une dissolution : l'analyse spectrale seule pourra donner à ce sujet des indications certaines. Sans doute, le procédé exige une certaine habitude et n'entrera pas de sitôt dans la pratique de l'officine. La plupart des procédés analytiques du ressort de la Physique sont dans le même cas. Une telle considération ne saurait diminuer en rien leur rigueur ainsi que l'intérêt qui s'attache à leur étude.

([1]) Il ne m'est pas encore prouvé que dans les pattes et les élytres de cantharides la chlorophylle fasse défaut; mais, à coup sûr, ce n'est pas à la couleur verte de cette substance que les organes en question doivent leur teinte propre. Il y a ici un jeu de lumière qui n'est pas étranger à cette coloration, attendu que la poudre en est noire, ou tout au moins brun très-foncé. Cette même matière est à peu près insoluble dans l'alcool et dans l'éther, tandis que la chlorophylle jouit, dans ce liquide, d'une grande

Un résultat analogue a été réalisé avec le contenu intestinal d'un seul hanneton, contenu pesant $0^{gr},017$, et qui, dans 750 centimètres cubes d'alcool, a pu manifester encore les caractères de la chlorophylle. C'est le fait le plus saillant que je puisse citer pour donner une idée de la sensibilité du procédé.

Signalons enfin cet autre résultat, non moins intéressant et qui prouve le peu d'altérabilité de la chlorophylle soustraite à l'action de l'air et de l'humidité. Une teinture, obtenue avec des cantharides conservées depuis trente ans dans un droguier, nous a offert des caractères optiques tout à fait analogues à ceux d'une liqueur préparée avec des cantharides récentes.

Je borne là les exemples : on comprend dès maintenant l'immense parti qu'il est possible de tirer de pareils phénomènes ; c'est ce qui m'a décidé à faire un exposé aussi complet que possible de l'état de nos connaissances sur ce sujet et à joindre au résultat de mes propres travaux les données acquises par les recherches de mes prédécesseurs.

---

solubilité. Dans tous les cas, si la substance verte des feuilles existe ailleurs que dans l'intestin de la cantharide, elle doit y être dénaturée et dans un état analogue à celui sous lequel elle se présente lorsqu'elle a subi pendant un certain temps l'action de l'air ou de la lumière. Aussi est-ce avec beaucoup de réserve que j'admettrais un fait annoncé dernièrement (*Journal de Chimie et de Pharmacie*, août 1873 ; p. 146, extrait du *Pharmaceutical Journal*, 31 mai 1873) par un chimiste anglais, M. Henry Pocklington, qui, en répétant mes expériences sur la teinture de cantharides, aurait été amené à découvrir la nature de la plante dont se seraient nourris ces insectes, et cela d'après l'inspection de certaines raies propres au spectre de la chlorophylle de tel ou tel végétal, en particulier de l'orme, du lilas et du sureau. Ces spectres ne sont pas du nombre de ceux que l'on puisse distinguer ; leurs caractères sont identiques, et je doute que l'on soit autorisé à accepter des indications fondées sur des caractères aussi problématiques.

XIV. — Conclusions.

De l'ensemble des faits contenus dans ce Mémoire ressortent plusieurs conséquences que je puis résumer ainsi :

I. Le spectre de la chlorophylle est caractérisé par un certain nombre de bandes (§ II et III) parmi lesquelles s'en trouve *une* dans le rouge, dont les propriétés spéciales suffisent pour distinguer la substance. Les qualités de cette bande sont : la *sensibilité*, la *sûreté*, la *généralité*.

a. *Sensibilité*, par des contours nets, une position fixe et une permanence remarquable au travers d'une dissolution étendue à moins de $\frac{1}{10000}$ (§ III).

b. *Sûreté*, par le dédoublement dont elle est l'objet sous l'influence des alcalis, caractère qui n'appartient ni aux raies du sang, ni à celles de la bile, ni enfin à celles d'aucun autre liquide organique (§ XI).

c. *Généralité*, c'est-à-dire que cette raie apparaît toujours et partout où existe la chlorophylle pure ou altérée (§ XIII).

II. La chlorophylle se manifeste dans les végétaux sous divers états qui peuvent être parfaitement reconnus au spectroscope : sur les feuilles de récente formation, sur les feuilles de date plus ancienne ou séchées rapidement à l'ombre, sur les feuilles mortes détachées du végétal et qui ont subi l'action de l'air et de la lumière.

a. Sur les jeunes feuilles en voie d'épanouissement, l'instabilité des éléments est fort grande et se reconnaît à l'apparition de bandes *accidentelles temporaires* sous l'action de l'acide chlorhydrique (§ X, A).

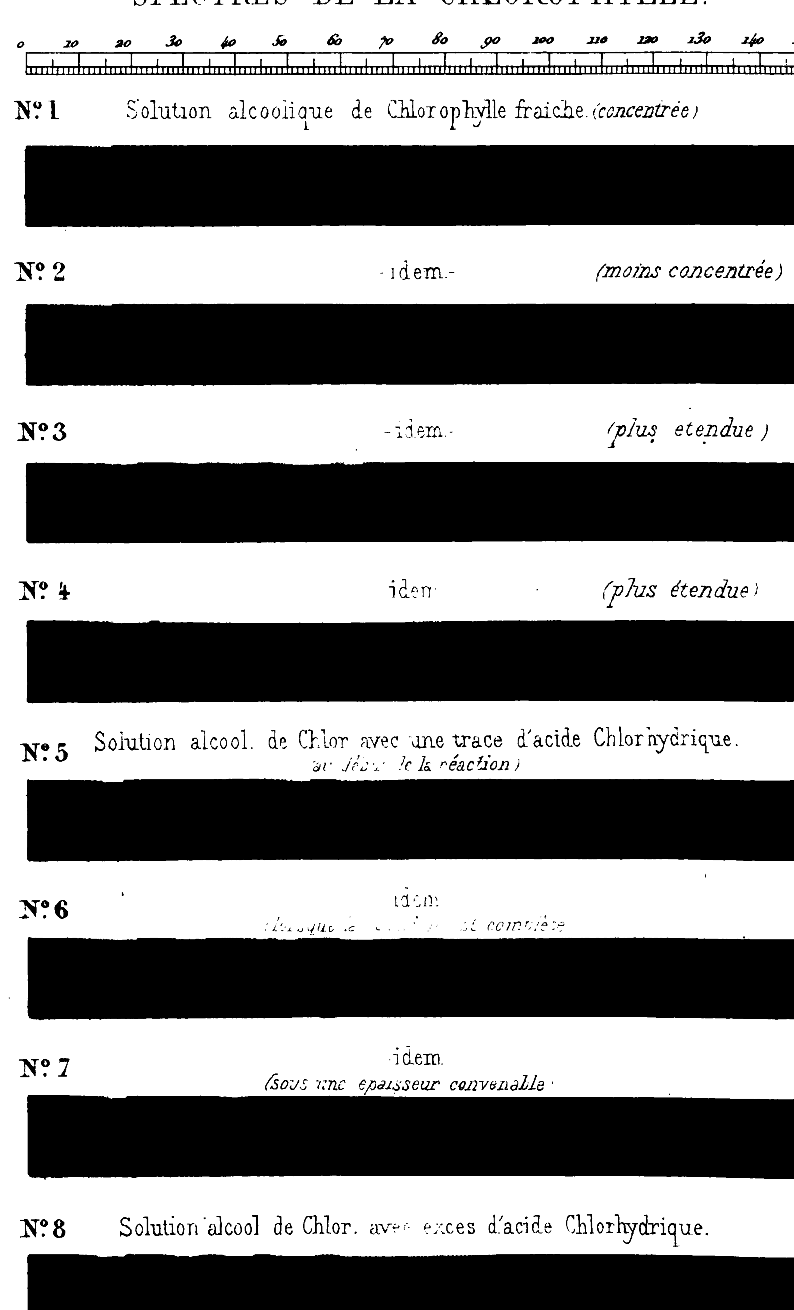
b. Dans le second cas, le même acide fait naître, au sein de la dissolution alcoolique, un tout autre système de bandes que je nomme bandes *accidentelles permanentes.* (§ X, B).

c. Enfin, dans les dissolutions alcooliques de feuilles desséchées à la lumière, ou bien dans celles de chlorophylle fraîche qui ont subi à la longue une certaine altération, les bandes accidentelles permanentes se présentent immédiatement, *sans intervention* d'acide chlorhydrique (§ VII et VIII).

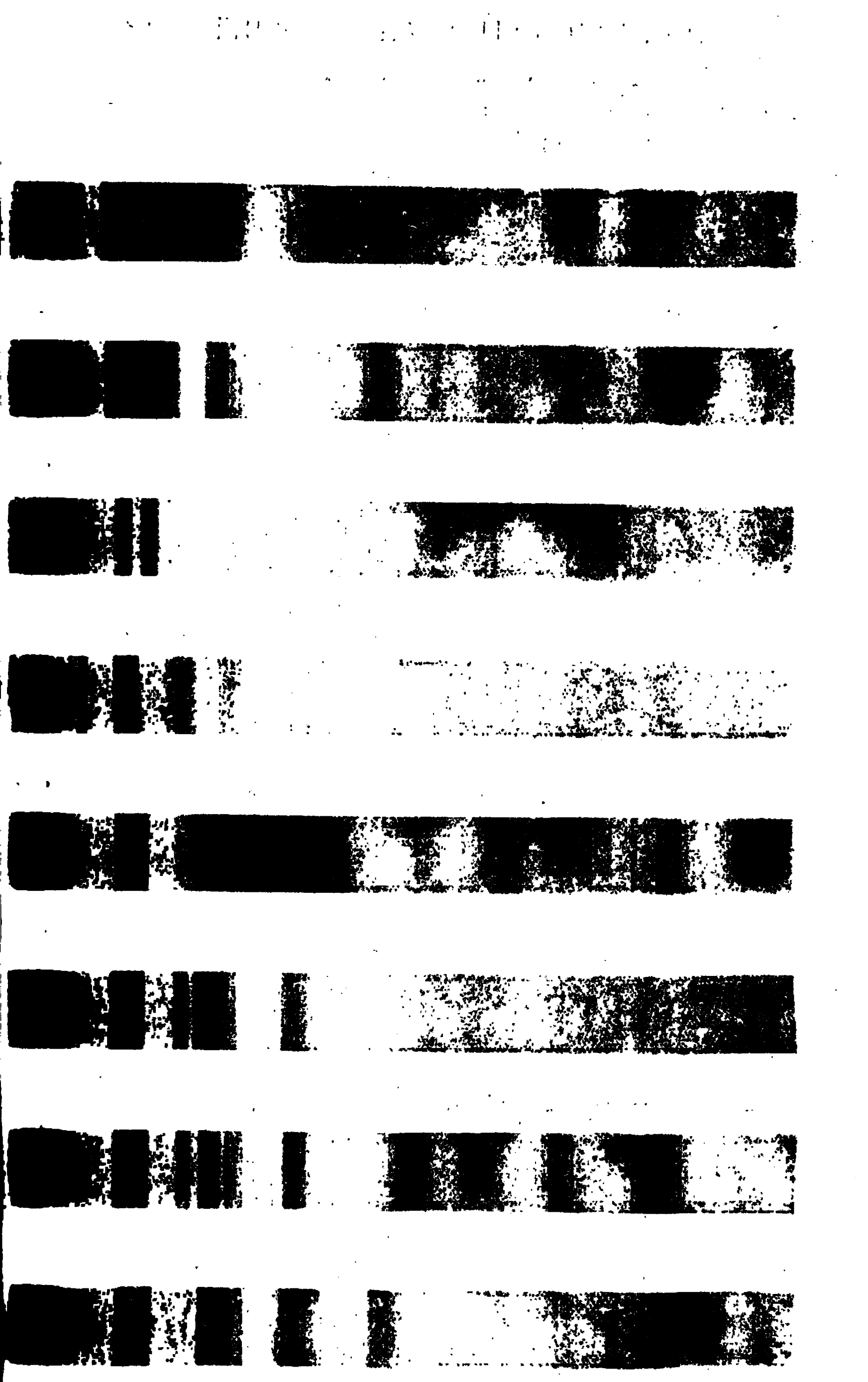
III. Comme dernière conséquence de l'analyse spectrale de la chlorophylle, disons que cette substance, si facile à modifier, lorsqu'on l'envisage au point de vue physiologique, est au contraire beaucoup moins altérable qu'on le croit généralement. Elle résiste à l'action de l'iode, des acides, des alcalis, du travail digestif, et conserve, sous l'influence de ces agents, sinon sa composition et ses aptitudes primitives, du moins des caractères qui permettent de la retrouver au sein des mélanges les plus complexes, les plus variés et après un laps de temps considérable (§ XIII).

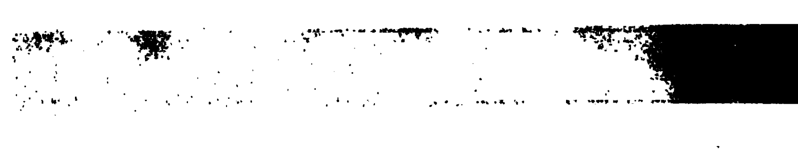
Si la teinture alcoolique est détruite assez rapidement à l'air, et surtout à la lumière solaire, les dissolutions huileuses opposent à ces mêmes agents une force de résistance très-remarquable, dont nous avons fait ressortir les conséquences dans certaines questions de philosophie naturelle (§ VIII).

SPECTRES DE LA CHLOROPHYLLE.

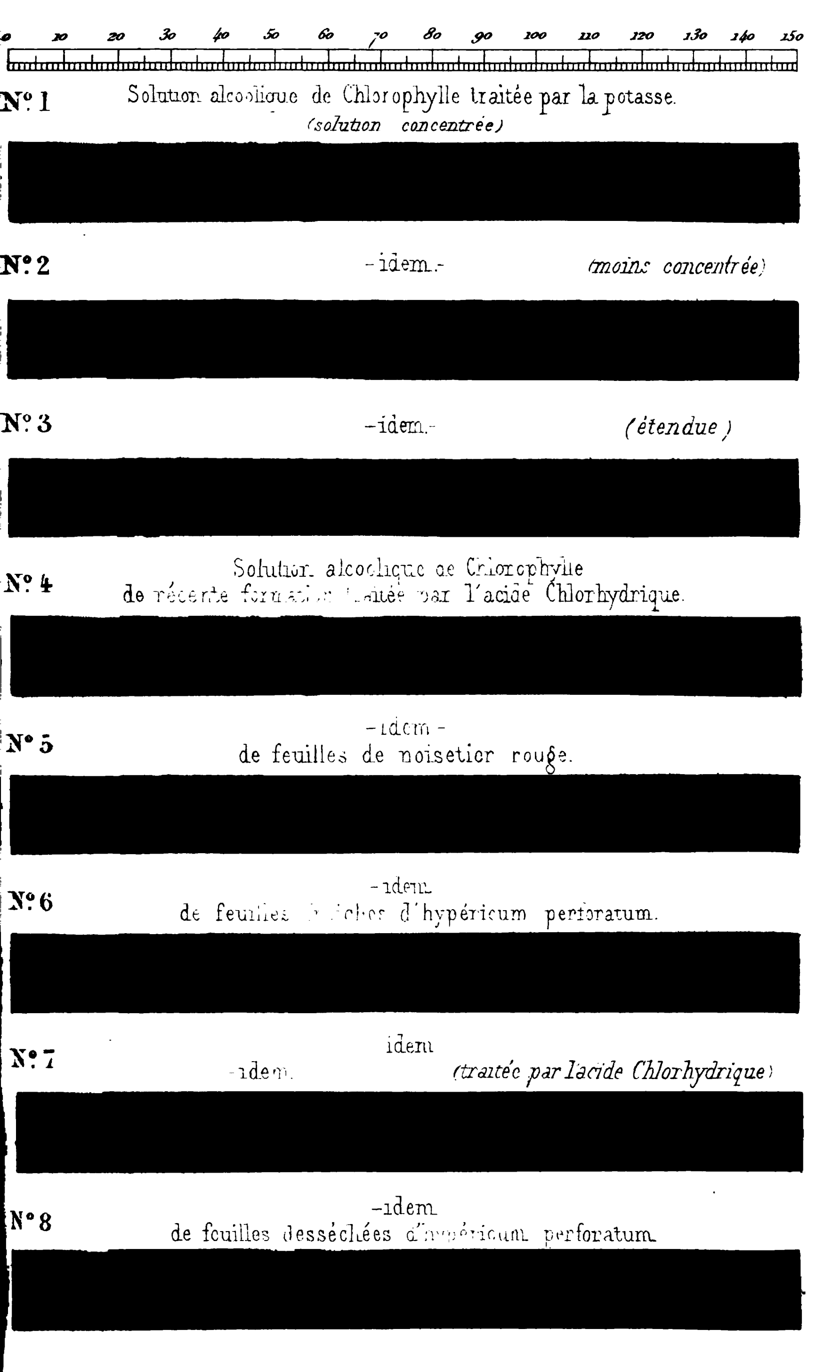


J. Chautard del. et pinx. ad. nat.





SPECTRES DE LA CHLOROPHYLLE.



Imp. P. Meur. r. St Victor, 70, Paris

RECHERCHES SUR LA FERMENTATION ALCOOLIQUE;

PAR M. DUMAS.

La fermentation, ses effets et leur cause, son origine et sa nature ont occupé tous les esprits réfléchis, depuis les premiers temps historiques jusqu'à nos jours. Avant d'avoir inventé le mot qui les représente, on connaissait les phénomènes qu'il réunit et l'on avait appris à les considérer comme bien dignes de méditation, puisque le pain, le vin, la bière et le vinaigre en constituaient déjà les produits utiles ou agréables; puisque l'art de conserver les viandes par la cuisson, la salaison, l'embaumement avait pour but, dès lors, de prévenir les conséquences de la putréfaction, l'une des formes déplaisantes ou même dangereuses de la fermentation.

La fermentation putride a dû se manifester aux premiers hommes; elle est la conséquence naturelle et nécessaire de la mort.

La fermentation panaire, connue des Grecs à l'époque de la guerre de Troie, ou du moins à celle de la composition de l'Iliade, l'était des Hébreux au temps de l'*Exode*, et semble avoir été reçue des Égyptiens par le peuple juif, puisqu'il n'est pas question de levain, mais seulement de gâteaux dans l'histoire d'Abraham. Les premiers Romains ont ignoré la fabrication du pain; ils ont consommé le blé en nature, jusqu'à l'an 580 avant Jésus-Christ.

La fabrication du vin et celle du vinaigre remontent à la plus haute antiquité; celle de la bière était déjà connue des Égyptiens.

Ces opérations mystérieuses, sur le compte desquelles la Chimie n'avait naguère que des notions imparfaites, vagues et obscures, se remarquent donc néanmoins parmi

les premiers efforts que l'homme ait faits vers la connaissance de la nature.

D'après son étymologie, le mot *fermentation* rappelle l'idée de la chaleur, du gonflement, d'un mouvement tumultueux, de l'agitation.

Cependant, tout en faisant parfois usage de ce terme pour représenter le bouillonnement qui se manifeste, quand on verse de l'eau-forte sur le fer ou du vinaigre sur les cendres du bois, on avait été bientôt conduit à distinguer les ferments des agents chimiques communs, et les fermentations des actions chimiques ordinaires.

L'énergie des agents chimiques se dissipe en effet, et l'action chimique a son terme marqué. Le levain qui avait produit la panification, on le voyait, au contraire, se reproduire dans la pâte et transmettre indéfiniment sa propriété caractéristique à des levains nouveaux, successivement engendrés par ses dérivés directs; la mère du vinaigre, après avoir déterminé l'acétification du vin, se reproduisait à la surface du liquide aigri; la levûre de bière, après avoir converti l'infusion d'orge germée en liqueur vineuse, se reproduisait également et se multipliait dans son écume.

La fermentation se passait dans un milieu tranquille jusque-là, auquel on n'avait ajouté aucune substance capable de s'emparer de quelques-uns des principes qu'il renfermait ou de les chasser, en les déplaçant. L'action provoquée s'était donc accomplie, par suite d'un mouvement intérieur, dû à quelque nouvel arrangement, survenu dans les éléments de la substance complexe qui avait fermenté.

Ainsi un ferment représentait une énergie qui, loin de se détruire quand elle était mise en action, à la manière des énergies chimiques communes, se reproduisait et se multipliait, à la manière des énergies vitales, comme une plante qui revit par ses graines, comme un animal qui revit par ses œufs.

Ainsi encore, tandis que l'action chimique est en général due à l'action extérieure d'un corps sur un autre, la fermentation représentait le résultat d'un changement d'équilibre intérieur suscité dans les éléments d'un seul et même corps.

Ces vues avaient cours dans la science autrefois, et leur application a servi, il y a longtemps, à peindre sous une forme saisissante et simple les prétentions des alchimistes et les espérances de leurs adeptes.

On comparait souvent, dans les écrits des alchimistes, la germination d'un grain de blé sain à une fermentation qui se passerait sous la terre. Le grain de blé, exerçant sur les corps environnants un pouvoir d'assimilation étrange, les ramenait à sa propre nature, et produisait, à leur aide, de nouveaux grains de blé identiques avec lui, également sains et capables, à leur tour, d'en engendrer des milliers, dont la faculté de reproduction, transmise d'âge en âge, n'avait rien perdu de son pouvoir, depuis les premiers temps historiques.

Cependant, disait-on, le blé passé au four ou altéré par son séjour dans un lieu humide, quoique en apparence identique avec les précédents, ne peut plus ni germer ni se reproduire, et l'homme qui ne connaîtrait le blé que sous cette forme serait incapable de se faire une idée quelconque de sa germination et de sa reproduction sans limites, par la succession des saisons et des récoltes.

La situation à l'égard des métaux n'était-elle pas la même? L'or, impropre à se reproduire, n'était-il pas l'or mort? Celui qui serait capable de convertir en sa propre substance les matières dont il est entouré; l'or qui se montrerait en état de faire de l'or, par le procédé au moyen duquel le blé fait du blé; l'or vivant, en un mot, le connaissait-on?

Sans prétendre, assurément, avec les alchimistes, que l'or ou les métaux puissent jamais revêtir entre les mains

de l'homme les propriétés réservées aux êtres vivants, on peut rappeler que la fermentation et la vie, la reproduction des semences et celle des ferments, offrent des points d'analogie qui ne leur avaient point échappé.

Comment cette doctrine, qui trouvait sa confirmation si précise dans les observations de Cagniard-Latour et de Turpin, et plus récemment dans les travaux approfondis de la Physiologie et de la Chimie, avait-elle été délaissée par deux savants illustres, Berzélius et Liebig?

Peut-être n'est-on plus maintenant en situation pour le comprendre. On n'accepte plus des effets sans cause. On n'aime pas qu'on parle d'énergies qui naissent spontanément et qui disparaissent sans laisser de trace. Mais n'oublions pas qu'on professait partout, il n'y a pas longtemps, la théorie de Volta; qu'avec lui on admettait que le contact de deux métaux hétérogènes suffit pour développer la puissance extraordinaire de la pile et pour en faire une source abondante de chaleur, de lumière, de magnétisme, de force chimique ou physiologique. De rien naissaient toutes ces énergies.

Ce souvenir explique comment Berzélius, réunissant sous un même nom divers phénomènes qui n'ont probablement de commun que l'apparence, a pu croire que s'il créait un mot, que s'il désignait sous le nom de force catalytique ce qu'on appelait déjà *action de contact,* cette force en recevrait quelque réalité.

Dans un grand nombre de cas, en présence d'une substance qui ne prend rien, qui ne cède rien, en apparence du moins, la dissociation des corps composés ou l'union des corps simples se produit, sans cause appréciable, à une température plus basse que celle qui serait nécessaire s'ils demeuraient éloignés. L'hydrogène, qui s'enflamme en présence du platine spongieux; l'eau oxygénée, qui se décompose en présence de l'argent très divisé; la fécule, qui se change en sucre, en présence de

l'acide sulfurique, sont des exemples familiers de ce genre de phénomènes.

Berzélius ne se contenta pas de l'expression par laquelle on les désignait, et cependant on était resté dans la juste limite, en les appelant *phénomènes de contact, actions de présence*.

On s'était borné, avec beaucoup de prudence et de raison, à classer, sous ce titre commun, des faits analogues. Berzélius alla plus loin et crut y découvrir la manifestation d'une force nouvelle : la *force catalytique*. L'analyse, suivant lui, correspondait à l'affinité et la catalyse à la force catalytique, c'est-à-dire à une force agissant à distance, par la seule approche des matières en qui elle résidait.

« La force catalytique, disait-il, paraît, à proprement » parler, consister en ce que des corps peuvent, par leur » simple présence et non par leur affinité, réveiller les » affinités assoupies et déterminer les éléments d'un corps » composé à se grouper de manière à produire une neutra- » lisation électro-chimique plus complète. »

La force catalytique aurait donc pour résultat principal de remplacer les combinaisons instables par des composés plus stables. Tantôt la première combinaison perdrait quelques-uns de ses éléments : tel est le cas de l'eau oxygénée, qui perd de l'oxygène pour se changer en eau; tantôt elle en gagnerait : tel est le cas de l'amidon qui s'empare de l'eau pour se changer en sucre; tantôt enfin elle se modifierait, sans perte ni gain de substance : tel est le cas du sucre de fruit qui se dédouble en alcool et en acide carbonique par la fermentation.

La force catalytique agirait non-seulement sur les matières minérales ou organiques cristallisables, mais encore et surtout elle interviendrait dans la vie des plantes et dans celle des animaux. « Mille procédés catalytiques, » ajoute Berzélius, opérant entre les tissus et les liqueurs,

» produiraient ce grand nombre de combinaisons chimi-
» ques dont nous n'avons jamais pu expliquer la produc-
» tion et qui se forment au moyen d'une même matière
» brute, le sang pour les animaux, la séve pour les végé-
» taux. Elle continuerait à agir, même après que la vie
» aurait cessé, présidant aux réactions chimiques qu'on
» désigne sous les noms de *fermentation* et de *putréfac-*
» *tion*. »

Après avoir tracé ce tableau des fonctions que la force catalytique serait appelée à remplir dans la nature, Berzélius termine en ces termes : « Nombre de questions pour-
» raient être posées à son sujet ; mais on ne peut encore
» les résoudre et il suffit, pour le moment, d'avoir prouvé
» l'existence de la force catalytique par un grand nombre
» d'exemples. » Berzélius a plutôt agi, cependant, comme le naturaliste qui réunit en un même genre des espèces qui lui paraissent liées par des traits communs, qu'en physicien qui, avant d'affirmer l'existence d'une force, veut en définir les caractères.

La force catalytique est restée dans le vague ; on ne connaît ni sa nature ni ses lois. Si l'on classe encore volontiers certaines réactions sous ce titre, c'est une manière d'énoncer qu'elles sont trop imparfaitement étudiées pour qu'on puisse les ranger à leur véritable place. Ce sont les *incertæ sedis* de la Chimie.

Il est évident, en effet, qu'il n'y a plus lieu d'attribuer à la force catalytique les phénomènes qui se passent entre le platine ou les corps poreux analogues et les gaz ou les vapeurs combustibles en présence de l'oxygène ou de l'air. Dès qu'il est prouvé que le platine divisé condense l'oxygène, et qu'il l'offre aux corps combustibles dans un état beaucoup plus favorable à la combinaison que l'état gazeux, le mystère disparaît, et la force catalytique avec lui.

Les fermentations communes, celles qui ont été récemment étudiées par M. Pasteur, étant toutes liées à la pré-

sence d'un ferment organisé, vivant et se multipliant, si les conditions du milieu lui sont favorables, il est clair qu'il ne peut plus être question à leur sujet de force catalytique.

Je me permets de rappeler ici un exemple que j'ai souvent employé dans mes cours.

Qu'on place des poissons dans un bocal avec de l'eau, et qu'on les nourrisse de pain, il sera facile de s'assurer qu'ils ont exhalé de l'acide carbonique, et que l'eau dans laquelle ils vivent s'est chargée d'urée. Comme on voit que le poisson a avalé le pain et qu'il l'a digéré, on n'est pas tenté d'attribuer son changement en acide carbonique et en urée, ni à un phénomène de contact, ni à une fermentation. Mais supposez que, au lieu de poissons volumineux et visibles à l'œil, l'observateur ait eu affaire à des millions de poissons microscopiques, n'eût-il pas été tenté d'admettre que le pain, en présence de l'eau et de l'air, s'était transformé en acide carbonique et urée par l'effet d'une puissance mystérieuse, catalytique.

Pour toutes les fermentations si bien étudiées par M. Pasteur, j'admets avec lui, sans avoir à changer d'avis, qu'elles sont dues à la présence de ferments produits par des germes, se développant, se multipliant et agissant sur la matière fermentescible, de manière à en déterminer les transformations.

La force catalytique n'a donc plus à intervenir dans ces phénomènes.

Mais, au moment où la doctrine de Berzélius était acceptée universellement, on ne faisait pas difficulté de réunir aux fermentations certaines réactions qui s'en distinguent pourtant : l'action de la diastase sur l'amidon; celle de la synaptase sur l'amygdaline; celle de la pepsine sur les matières albuminoïdes insolubles, etc.

Ces réactions se séparent des fermentations proprement dites, parce que les substances qui en provoquent la manifestation ne se régénèrent pas, et que les matières actives

qui les produisent sont assez solubles pour passer à travers les filtres.

C'est surtout à ces matières que conviendrait la théorie de Liebig, qui n'envisage les fermentations, ni à la manière de Berzélius, comme dues à une action de présence, ni à la manière de M. Pasteur, comme la conséquence d'un acte physiologique. Pour lui, toute fermentation est une destruction provoquée par une autre destruction. Si l'amidon se convertit en sucre, c'est que la diastase se détruit, et il étend cette explication à la conversion du sucre en alcool et acide carbonique. Les ferments sont des combinaisons instables, en cours de destruction, dont les ébranlements se communiquant aux composés voisins entraînent la séparation de leurs propres éléments.

Cette doctrine n'a rien assurément qui répugne aux idées que l'on peut se former de la manière d'être et d'agir des corps les uns sur les autres. De même que M. Abel constate qu'un corps explosif entraînant certains corps dans sa détonation ne les entraîne pas tous et qu'il choisit, à la manière d'une onde sonore, ceux qu'il doit émouvoir, on comprend que, dans un liquide, une matière en décomposition puisse en entraîner d'autres dans son ébranlement, tout en respectant celles qui ne lui sont pas isochrones. La diastase agirait sur l'amidon et non sur le sucre; le ferment, au contraire, respecterait l'amidon et produirait la fermentation du sucre.

Aucun chimiste ne répugnerait à admettre avec Liebig « qu'un corps en action chimique puisse éveiller la même » action dans un autre corps en contact avec lui, ou le » rendre apte à subir l'altération qu'il éprouve lui-même. »

Mais, lorsque Liebig passe de ce principe général aux applications particulières, une foule de difficultés se présentent à l'esprit, de telle sorte que ce principe demeure impuissant à expliquer les faits connus, de même qu'il reste stérile pour en faire découvrir de nouveaux.

Liebig reconnaît, en effet, quatre circonstances principales où l'application de son principe général se manifeste, à l'égard des matières organiques :

1° L'érémacausie ou combustion lente des détritus organiques exposés à l'air ;

2° La putréfaction qui a lieu sous l'eau, à l'abri de l'air, la matière se brûlant par son propre oxygène, au moyen d'une érémacausie interne ;

3° La pourriture sèche qui s'effectue à l'abri de l'air et de l'eau ;

4° La fermentation, « espèce de putréfaction », qui s'accomplit, selon Liebig, sans qu'il se dégage aucune odeur, ou au moins aucune odeur désagréable.

Je n'examinerai point, ici, comment il convient d'envisager les phénomènes compris dans les trois premières de ces divisions. Quant à la quatrième, qui comprend les fermentations ordinaires, il m'est permis d'affirmer que je n'ai rien vu qui puisse justifier l'énoncé de Liebig.

La question de l'apparition de la vie sur la terre a donné naissance à deux opinions. Pour les uns, la matière brute et la matière animée constituent, à leur avis, deux systèmes absolument distincts ; la matière brute ne devient jamais spontanément vivante ; il appartient à la vie seule d'engendrer la vie. Pour les autres, la matière possède la faculté de revêtir spontanément tous les attributs de la vie. Entre ces deux systèmes extrêmes, on a proposé, par une sorte de moyen terme, d'admettre qu'il existe, non-seulement des matières minérales ou brutes et des matières organisées vivantes ou ayant vécu, mais encore des matières tenant le milieu entre les deux.

Il n'est pas facile de préciser en quoi consiste un état intermédiaire entre la vie et la mort, entre la matière brute et la matière organisée. Il y a longtemps que la question s'est présentée à l'esprit de l'homme, et qu'il a reconnu

son impuissance. Être ou ne pas être sont restés deux termes entre lesquels il ne peut rien placer. Nous ignorons comment la vie s'est manifestée sur la terre; nous constatons seulement qu'elle s'y perpétue par transmission d'un individu à l'autre; qu'elle s'arrête et disparaît par la mort des individus; mais, à la limite, ce qui sépare la vie de la mort est insaisissable pour nous.

Entre une matière vivante et une matière morte, il n'y a pas d'intermédiaire.

Au temps où la philosophie d'Épicure occupait les écoles grecques, on se demandait comment il était possible de concilier l'existence des Dieux sans corps avec celle d'un univers produit tout entier par l'assemblage fortuit des atomes de la matière. Si les Dieux avaient des corps, ils n'étaient qu'une des formes périssables de la matière; s'ils n'avaient pas de corps, il existait dans l'univers des êtres que la matière n'avait pas créés. On tourna la difficulté en attribuant aux Dieux des *quasi-corps,* qui n'étaient pas matériels, et qui, sans être tout à fait des corps, étaient cependant quelque chose de plus que des ombres ou des images de corps.

Ce procédé reparaît à l'époque où fut développé le système des monades, et où s'agitait la question de savoir comment des corps doués d'étendue pouvaient être formés de monades sans étendue. On disait de même : l'univers est un assemblage de monades; celles-ci ne sont pas douées d'étendue comme les corps qu'elles constituent; mais elles ne sont pas dépourvues d'étendue cependant; elles sont *quasi étendues*. En nombre quelconque, des monades sans étendue ne peuvent produire un corps étendu; cela est évident. Mais, avec des monades quasi étendues et à la faveur de l'équivoque, ce mot cherchait à mettre d'accord les partisans des monades inétendues et leurs adversaires.

L'organisation et la vie ont des signes tellement absolus qu'il est difficile de caractériser des matières quasi or-

ganisées ou quasi vivantes; c'est créer des mots dont la valeur échappe jusqu'ici à toute définition. Au moment où la vie, s'emparant d'une matière, la fait entrer dans un de ces tissus qu'elle organise, cette matière sort brusquement du règne minéral pour entrer dans le règne organique. De même, quand un végétal, un animal, ou l'un de leurs organes passent de la vie à la mort, on ne saurait dire qu'au passage ils aient fait une halte d'une durée quelconque, à cet état intermédiaire qui ne serait plus la vie, et qui ne serait pas encore la mort.

La vie, l'organisation n'en existent pas moins dans les corps, à un moment donné, alors même que rien n'en accuse la présence, si leurs effets s'y manifestent plus tard. Un gland se fait reconnaître comme vivant, au chêne qu'il produit ; un œuf, à l'oiseau qui en sort.

Rien ne ressemble davantage à une masse de matière animale privée de vie qu'un œuf de grenouille, par exemple, au moment où il vient d'être pondu. Livré à lui-même, la putréfaction s'en emparerait bientôt. Cependant, dès qu'il est atteint par la liqueur fécondante, la masse entière ébranlée se découpe en segments, peu nombreux d'abord, mais qu'un travail interne admirable multiplie rapidement, et qui montrent par leur apparition que l'œuf qui en est le théâtre possédait une vie latente à laquelle l'impression de la fécondation était seule nécessaire pour se manifester.

De ce que, dans un nuage de protoplasma végétal, ou dans une gelée animale, on n'apercevrait pas les signes de l'organisation, il suffira de voir ce que sont devenus ces premiers linéaments, lorsque le travail dont ils étaient le prélude se sera accompli, pour affirmer qu'ils étaient déjà organisés. La trame de leur organisation de même que les manifestations de leur vie existaient quoique inappréciables pour nous; elles auraient été aperçues par des yeux plus aigus que les nôtres, au moment où l'imperfection de nos

5.

sens ne nous permettait pas encore d'en reconnaître l'existence.

Comment s'étonner qu'il en soit ainsi? Entre le point le plus ténu, appréciable à l'aide du plus puissant grossissement du meilleur microscope, et la plus volumineuse des molécules, n'y a-t-il pas une distance qui laisse place à toutes les suppositions?

D'après ce qui précède, la théorie des fermentations ne doit pas être envisagée comme susceptible d'être ramenée à une explication unique.

Si l'on appelle ferments : la diastase, la pepsine, la synaptase et les corps analogues, il est évident que leur action est indépendante de la vie et qu'ils n'offrent aucun des caractères des corps véritablement organisés, vivants ou ayant vécu.

Si l'on circonscrit les phénomènes de la fermentation à ceux que M. Pasteur désigne sous le nom de fermentations proprement dites, ils sont indubitablement liés à la présence de certains êtres microscopiques organisés et vivants.

Dans ce dernier cas, il est vrai, on a voulu attribuer à ces êtres vivants le rôle d'appareils sécréteurs de diastases ou de synaptases, qui épanchées dans le liquide où ils vivent, produiraient les fermentations observées sur les corps que ce liquide tient en dissolution. Mais aucune expérience n'a, jusqu'ici, donné à cette opinion le caractère ou même l'apparence d'une vérité acquise.

Je me suis proposé d'examiner quelques-unes des opinions dont je viens de résumer l'histoire. Cette étude fait l'objet du travail dont je commence la publication.

PREMIÈRE PARTIE.

(Lue à l'Académie des Sciences le 5 août 1872.)

L'Académie a suivi avec intérêt la discussion qui s'est élevée naguère dans son sein au sujet des fermentations et des ferments. Je n'ai donc pas besoin de m'excuser vis-à-vis d'elle si je viens l'entretenir aujourd'hui d'un sujet dont elle a marqué elle-même l'importance; mais je la prie d'accueillir avec indulgence les tentatives auxquelles je me suis livré dans cette matière pleine de difficultés, pour amener sur le terrain de l'expérience quelques questions laissées jusqu'ici dans le domaine de l'hypothèse.

Il y a deux classes de ferments : les uns, dont la levûre de bière représente le type, se perpétuent et se renouvellent, quand le liquide où s'opère la fermentation leur offre l'aliment dont ils ont besoin; les autres, qui ont pour type la diastase, se détruisent toujours quand ils exercent leur action. Je me suis astreint à l'étude d'un phénomène unique, l'action de la levûre de bière haute sur la dissolution de sucre candi pur, à la température de 20 à 25 degrés.

Quatre explications ont été proposées pour en rendre compte :

1° La théorie physiologique qui en fait une conséquence de la vie des cellules de levûre de bière et un résultat du fonctionnement de cet organisme;

2° La théorie qui, localisant le pouvoir destructeur du sucre, l'attribue au liquide que contiennent les cellules de levûre et qu'elles laisseraient exsuder dans la liqueur sucrée;

3° La théorie de Berzélius, qui voit dans la fermentation une des applications de la force catalytique, c'est-à-dire une action de contact;

4° La théorie de Liebig, qui la considère comme une

décomposition chimique produite par influence, au moment où le ferment tombe en pourriture.

Je ne me propose pas de démontrer la vérité de la première de ces explications; je me borne à chercher ce qu'il faut penser des trois autres, et je vais examiner d'abord : 1° si une portion de sucre en pleine fermentation peut transmettre à une autre portion de sucre le mouvement dont elle est animée; 2° si un ébranlement extérieur peut modifier les effets de la fermentation; 3° si, pendant que la fermentation s'accomplit, d'autres actions chimiques peuvent se produire sous son influence et par entraînement, et si elle peut être provoquée, elle-même, par des actions chimiques.

I. — *Le mouvement de la fermentation peut-il se communiquer à distance?* — L'ébranlement admis par Liebig comme cause de la fermentation, ayant toujours lieu quand le sucre se décompose, pourrait se communiquer à distance. Les expériences de M. Abel et celles de MM. Champion et Pellet le prouvent pour les corps détonants, et le sucre appartient à cette classe de corps, car il se décompose en dégageant de la chaleur, au lieu d'en absorber. Cet ébranlement peut choisir ceux qu'il provoquera ou bien être déterminé lui-même par d'autres ébranlements par lesquels il serait choisi.

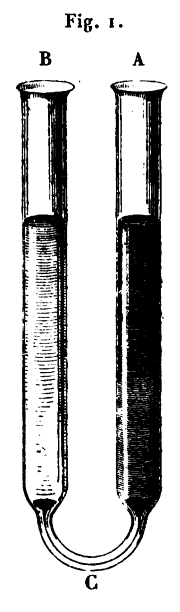
La première question qui se présente est donc celle-ci : La fermentation du sucre est-elle le résultat d'un mouvement susceptible de se transmettre à distance?

J'ai essayé de la résoudre, d'abord au moyen d'un tube en U, à deux larges branches, réunies par un tube capillaire formant la courbure (*fig.* 1).

Dans l'une des branches A, j'ai placé du sucre en solution dans l'eau avec de la levûre de bière fraîche; dans l'autre B, une solution de sucre pur. La courbure C a été remplie par un liquide, à travers lequel se seraient trans-

mises, si elles en eussent été susceptibles, ces vibrations excitées par la levûre en décomposition, auxquelles Liebig attribue la fermentation alcoolique.

Fig. 1.



La courbure capillaire étant occupée par des dissolutions de glucose ou de sucre candi, par de la glycérine, du chlorure de carbone, du chloroforme, du sulfure de carbone ([1]) ou bien par des dissolutions concentrées de chlorure de calcium, de sulfate de soude, de nitrate de potasse, d'acétate de potasse, de carbonate de soude, de potasse caustique, il a été impossible de découvrir la moindre apparence d'action transmise du liquide sucré en fermentation au liquide sucré privé de levûre et ne fermentant pas.

Au bout de deux ou trois jours, la fermentation, après

([1]) Pour essayer le liquide sucré au moyen du réactif cuivrique destiné à y déceler la présence du sucre interverti, il faut, dans ce dernier cas, chasser par l'ébullition le sulfure de carbone dont il s'est pénétré.

avoir manifesté la plus grande activité, étant achevée ou très-ralentie, dans l'un des tubes, on a constamment trouvé que la liqueur sucrée du tube opposé n'offrait aucun signe de fermentation et qu'elle était, même après dix jours, entièrement exempte de sucre interverti.

Si, au lieu d'employer des solutions aqueuses ou des liquides organiques, on place du mercure dans la courbure capillaire et qu'on ait soin de l'y faire bouillir, le résultat est le même. La fermentation s'établit et se termine dans la branche qui contient la levûre; elle ne se manifeste pas dans celle qui ne contient que du sucre, et ce sucre ne s'intervertit pas. Si l'on ne prenait pas la précaution de faire bouillir le mercure, il resterait entre sa surface et celle du verre une mince lame d'air qui, faisant syphon, mettrait les deux tubes en communication directe.

Aucun liquide n'est donc propre à servir de véhicule à ces mouvements qui seraient produits autour d'un ferment en action, et qui pourraient déterminer, à distance, l'ébranlement et la décomposition du sucre, s'ils lui étaient transmis.

J'avais placé d'abord du sucre de canne dans la branche A, parce que la moindre trace d'interversion est plus facile à constater que ne le sont les premiers indices de la fermentation, l'acide carbonique qui en provient pouvant rester en dissolution dans l'eau, tant que celle-ci n'est pas saturée.

Toutefois, il était nécessaire de répéter cette expérience sur le glucose lui-même et de s'assurer si la force à laquelle on attribue la fermentation alcoolique peut passer du liquide qui fermente à un autre liquide prêt à fermenter, mis en communication avec lui.

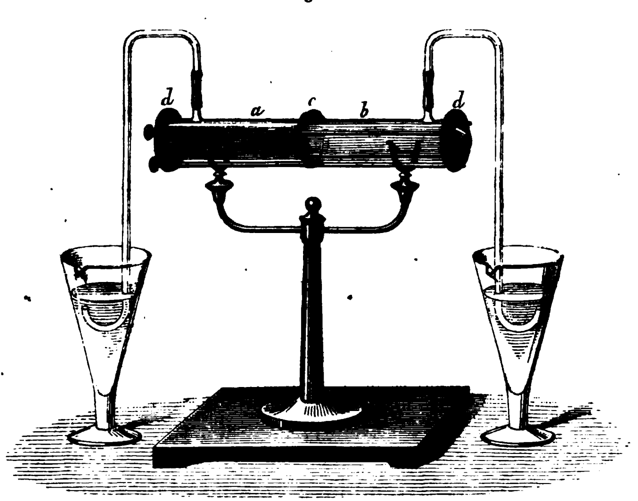
L'expérience fut donc répétée en plaçant du sirop de glucose dans la courbure, une dissolution du même glucose à 10 pour 100 dans la branche A, avec de la levûre, et dans la branche B la dissolution de glucose au dixième

seule. Celle-ci n'offrit aucun changement appréciable, ni dégagement de gaz, ni diminution du glucose, ni augmentation de pression, l'ouverture de la branche étant fermée.

A la vérité, les colonnes capillaires des liquides employés comme intermédiaires ont toujours une longueur sensible. Il pouvait en être autrement si l'on interposait seulement, entre le liquide en fermentation et le liquide sucré pur, un obstacle d'une grande ténuité.

J'ai cherché à résoudre cette question, au moyen d'une membrane de collodion *c* aussi mince qu'une pelure d'oignon, placée comme diaphragme entre deux tubes abouchés et serrés l'un contre l'autre par un appareil à vis (*fig.* 2).

Fig. 2.



A. Dans l'un des tubes *a* (*fig.* 2), j'ai mis de l'eau de levûre, et dans l'autre *b* du sucre pur dissous dans l'eau bouillie et refroidie hors du contact de l'air. Au bout de vingt-quatre heures, le sucre n'offrait aucun indice d'interversion. La même solution sucrée et la même eau de levûre ayant été mêlées offraient, au contraire, au bout de

ce temps, et bien avant, les indications de la présence d'une quantité considérable de sucre interverti.

B. Dans une deuxième expérience, j'ai mis dans l'un des tubes du sucre candi en solution dans l'eau, tandis que je plaçais dans l'autre de la levûre de bière délayée dans l'eau. Au bout de vingt-quatre heures, on n'a pu reconnaître dans le premier, ni indice de fermentation, ni trace de sucre interverti.

C. Dans une troisième série d'épreuves, l'un des tubes ayant reçu la solution de sucre pur, on plaçait dans l'autre la même solution sucrée avec addition de levûre, en quantités variables, de manière à terminer la fermentation, tantôt en quatre ou cinq jours, tantôt en deux ou trois jours. Le tube qui n'avait reçu que de l'eau sucrée, sans levûre, n'a jamais offert le moindre signe de fermentation ou d'interversion du sucre, quoique l'acide carbonique produit d'un côté ait passé souvent par endosmose du côté opposé.

Ainsi, une membrane de collodion, dont l'épaisseur n'atteint pas $\frac{1}{10}$ de millimètre : 1° arrête l'action de l'eau de levûre sur le sucre de canne et le préserve d'interversion ; 2° elle arrête l'action de la levûre elle-même sur le sucre ; 3° elle préserve le sucre pur de l'action d'un mélange de levûre et de sucre en pleine fermentation.

Tous les diaphragmes n'opèrent pas avec la même sûreté.

J'ai répété cette expérience au moyen de deux appareils semblables, mais j'ai employé comme diaphragme, dans l'un du papier parcheminé, et du collodion dans l'autre. Le tube *a* avait reçu de l'eau de levûre et le tube *b* de la dissolution de sucre au $\frac{1}{10}$ dans chacun d'eux.

Après vingt-quatre heures, les deux tubes renfermant la dissolution sucrée étaient également exempts de toute trace de fermentation et de tout indice de sucre interverti.

Au bout de douze jours, le liquide des deux tubes contenant l'eau de levûre était couvert d'une couche continue de *mycoderma vini*. Le liquide sucré correspondant au diaphragme de collodion ne présentait que des traces douteuses de sucre interverti ; mais le liquide sucré correspondant au papier parcheminé opérait la réduction totale du liquide cuivrique.

Je conclus de ces trois séries d'épreuves :

1° Qu'à travers une membrane de collodion l'influence de l'eau de levûre ne s'exerce pas sur le sucre et ne peut pas l'intervertir ;

2° Qu'à travers la même membrane la levûre ne peut point agir sur le sucre et qu'elle n'en détermine pas la fermentation ;

3° Que cette membrane arrête également l'action que pourraient exercer le sucre et la levûre en pleine fermentation ;

4° Que le papier parcheminé, lui-même, se comporte de la même manière, au moins pendant un ou deux jours.

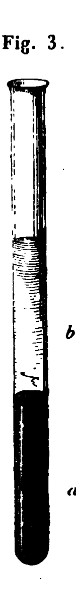
Ainsi, la matière déjà sortie de la levûre et se décomposant ; la matière qui sort à l'instant de la levûre vivante ; enfin, la matière de la levûre, pendant qu'elle agit au moment même, sur le sucre, n'excitent autour d'elles aucun mouvement, qui puisse être transmis à travers une pellicule de collodion.

D. Enfin, dans la partie inférieure d'un tube (*fig*. 3), j'ai mis 0^{gr},010 de levûre délayée dans 20 centimètres cubes de dissolution sucrée au $\frac{1}{10}$, sur laquelle on a fait couler doucement, pour éviter le mélange, 20 centimètres cubes de dissolution sucrée au $\frac{1}{100}$; après vingt-quatre heures, la colonne supérieure *b* était restée limpide ; le sucre n'y offrait ni trace d'interversion ni signe de fermentation. Dans la colonne inférieure *a*, le sucre était interverti et la fermentation suivait son cours habituel.

Cette expérience réussit également avec la levûre haute

et avec la levûre basse. Mais, si l'on augmente la dose de levûre jusqu'à la décupler, par exemple, une partie s'élève en *b*, trouble la transparence du liquide et y détermine l'interversion du sucre et même la fermentation.

Fig. 3.



Ainsi, qu'on interpose entre l'eau sucrée et la levûre prête à agir ou en pleine activité une tranche de liquide contenu dans un tube capillaire, une membrane imperméable formée de collodion, ou même qu'on se borne à superposer les deux liquides, le résultat est le même. Le sucre reste intact : il ne fermente pas; il n'éprouve même pas cette interversion, qui est la préparation préliminaire à toute fermentation alcoolique du sucre de canne.

On ne connaît donc jusqu'ici aucun fait à l'appui de l'opinion qui attribue la fermentation à des mouvements partant d'un corps en décomposition. Au contraire, l'expérience prouve qu'à travers les colonnes liquides les plus courtes, les membranes les plus minces, ou même sans intermédiaire, les liqueurs sucrées n'éprouvent aucune

influence de la part du ferment, et qu'il faut son contact immédiat et direct.

II. — *Des ébranlements extérieurs peuvent-ils affecter la fermentation?* — Des mouvements communiqués, non plus par la fermentation elle-même, mais par d'autres causes, peuvent-ils influencer le mode ou l'énergie d'action du ferment? Il était naturel, pour résoudre cette question, de comparer un liquide sucré en pleine fermentation et placé tantôt dans un air en repos, avec un liquide semblable, plongé dans un air servant de véhicule à des sons plus ou moins aigus.

On a disposé près d'une plaque de métal, susceptible d'être mise en vibration à l'aide d'un archet, un petit ballon contenant du sucre en pleine fermentation. Lorsque celle-ci a paru réglée, ce dont on s'assurait en comptant les bulles qui s'échappaient à l'extrémité du tube dans un temps donné, on a fait vibrer la plaque, en ayant soin de placer le ballon au-dessus et très-près d'une des parties vibrantes, mais sans la toucher. En alternant l'expérience, par des temps de repos, et en variant la nature des sons, on a obtenu les résultats suivants :

Épreuves successives.	État de la plaque.	Nombre de bulles de gaz par minute.
1	Repos..................	28
2	4 lignes nodales..........	29
3	Repos..................	29
4	6 lignes nodales..........	33
5	Repos..................	31
6	6 lignes nodales..........	29
7	10 lignes nodales........	34
8	Repos..................	33
9	10 lignes nodales........	33
10	Repos..................	34

Nombre des bulles dégagées, la plaque étant en repos	155 en 5 minutes.
Nombre des bulles dégagées, la plaque en vibration	158 en 5 minutes.

On a répété cette expérience sur trois ballons différents; en voici les résultats :

Épreuves successives.	État de la plaque.	Nombre des bulles dégagées par minute.		
1	Repos	21	19	21
2	8 lignes nodales	24	20	19
3	Repos	24	20	18
4	10 lignes nodales	23	20	19
5	Repos	»	17	15
6	10 lignes nodales	»	16	17

Nombre des bulles dégagées en 6', la plaque au repos	158
Id. id. la plaque en vibration	158

Il paraissait probable, d'après ces résultats, que les ondes sonores, traversant un liquide en pleine fermentation, n'exerçaient aucune action sur elle.

Toutefois, on a fait comme contre-épreuve une série d'expériences, en plaçant le ballon contenant le liquide en fermentation, à proximité de divers tuyaux d'orgue qu'on faisait chanter, en alternant leur chant par des repos. Depuis *ut'* jusqu'à *mi*^{IV}, c'est-à-dire depuis 132 jusqu'à 1320 vibrations par seconde, on n'a pas remarqué de différence appréciable dans la marche de la fermentation, ainsi qu'on peut en juger par le tableau suivant :

Épreuves successives.	Son rendu par le tuyau.	Nombre de vibrations par 1".	Nombre de bulles dégagées par 1'.
1	*ut*	10	19
2	*ut'*	132	19
3	*ut*^{IV}	1056	20

Épreuves successives.	Son rendu par le tuyau.	Nombre de vibrations par 1″.	Nombre de bulles dégagées par 1′.
4	»	»	20
5	*mi*^{IV}	1320	20
6	»	»	23
7	*si*‴.	990	24
8	*sol*‴.	792	21

L'expérience est suspendue, puis reprise.

9	»	»	26
10	*fa*‴	704	26
11	»	»	26
12	*ré*‴	594	25
13	*ut*‴	528	25

	Moyennes.
Nombre des bulles dégagées par 1′, le tuyau au repos.	22,8
Id. id. le tuyau vibrant. .	22,5

Ces expériences conduisent au même résultat que les précédentes ; elles semblent suffisantes pour démontrer que les vibrations sonores n'exercent aucune influence sur le mouvement de la fermentation alcoolique.

III. — *La fermentation peut-elle être provoquée par une action chimique, ou peut-elle provoquer cette action ?* — J'ai essayé de bien des manières de provoquer, en présence du sucre, une action chimique, dans l'espoir d'entraîner sa transformation en alcool et en acide carbonique par le seul fait de cette action. Ces tentatives ont toutes échoué.

Mais, Berzélius ayant admis que la destruction du sucre est due à un phénomène de contact, il m'a semblé naturel d'essayer de la déterminer au moyen d'un autre phénomène également attribué au contact.

C'est dans ce but que j'ai cherché à résoudre les questions

suivantes : L'eau oxygénée exerce-t-elle une action sensible sur le sucre de canne? Sa décomposition, excitée par un agent sans influence sur le sucre, peut-elle entraîner un mouvement dans les molécules de ce dernier corps et produire sa destruction?

L'expérience a été faite, avec soin, sur de l'eau oxygénée neutre, contenant 20 ou 25 volumes de gaz oxygène, à laquelle on a ajouté une dissolution de sucre candi pur. Après quatre jours de contact, on n'a reconnu aucun signe d'interversion dans le sucre employé. L'eau oxygénée n'agit donc pas sur le sucre.

Une autre portion de cette eau oxygénée ayant été mêlée avec une dissolution de sucre pur, on fit tomber dans le mélange du bioxyde de manganèse naturel en poudre fine. Le dégagement de gaz oxygène fut prompt, comme à l'ordinaire. La liqueur essayée, pendant que le dégagement s'effectuait avec énergie, et reprise quatre jours après, lorsque depuis longtemps il avait cessé, ne présenta pas la plus faible trace de sucre interverti.

Les mêmes expériences, effectuées avec le glucose, ont fait voir qu'une solution de ce sucre peut être mêlée à l'eau oxygénée neutre, sans qu'il en résulte aucun phénomène apparent. Si l'on ajoute du bioxyde de manganèse au mélange, on obtient un vif dégagement d'oxygène, sans trace d'acide carbonique. La destruction de l'eau oxygénée n'occasionne donc pas, non plus, dans le glucose, cette dissociation moléculaire qui est le signe de la fermentation.

Dans ces dernières années, Schönbein a signalé la formation de l'ozone et celle de l'eau oxygénée comme des événements qui coïncident souvent avec les phénomènes de combustion lente, auxquels les substances organiques donnent lieu, et que M. Liebig classe parmi les fermentations.

Il était donc naturel de rechercher si, pendant l'acte de la fermentation, il se forme de l'ozone ou de l'eau oxygénée.

Je m'en suis assuré, l'oxygène n'exerce aucune action

sur la levûre avant la fermentation, ni pour la retarder, ni pour l'accélérer. Son action serait-elle nulle de même pendant la fermentation? Il fallait le constater. En conséquence, j'ai dirigé un courant lent de gaz oxygène, à travers un flacon renfermant le sucre, la levûre et l'eau, en pleine fermentation. Il n'en a pas sensiblement modifié la marche. L'oxygène, d'ailleurs, n'a pas offert trace d'ozone, et le liquide fermenté, ni dans ce cas, ni dans aucun autre, ne m'a offert le moindre signe de la présence de l'eau oxygénée.

Il ne se passe donc rien dans la fermentation de ce qui caractérise soit les combustions lentes, soit même ces mouvements électriques, agissant par effluves phosphorescentes, sur lesquels M. Houzeau et M. Arnould Thenard viennent d'appeler l'attention des physiciens.

Il convient d'ajouter que l'ozone ne semble exercer qu'une influence légèrement retardatrice sur la fermentation.

J'ai préparé huit flacons de gaz oxygène contenant chacun 20 à 22 milligrammes d'ozone par litre. J'en ai formé deux séries de quatre flacons chacune.

2 grammes de levûre délayés dans l'eau ayant été versés dans le premier flacon de chaque série y ont séjourné pendant vingt-quatre heures. On agitait, de temps en temps. Après ce délai, on a fait passer ce liquide dans le deuxième flacon, puis dans le troisième et le quatrième, en le laissant en contact, pour chacun d'eux, pendant vingt-quatre heures, dans le gaz ozoné.

Les deux liquides contenant la levûre ont été mêlés, après ces divers séjours, d'une dissolution sucrée au $\frac{1}{10}$. Dans les deux cas, la fermentation ne s'est manifestée qu'après cinq ou six heures, mais elle a suivi ensuite son cours ordinaire.

IV. — *La fermentation peut-elle être réglée?* — Avant

d'aller plus loin, et abstraction faite du côté physiologique de la question examinons maintenant si la fermentation alcoolique est susceptible d'être étudiée comme un phénomène régulier qui, soumis à des perturbations déterminées, serait capable d'en traduire les influences avec précision. Il m'a semblé que, étant placée sous la dépendance de millions d'organismes microscopiques, la fermentation alcoolique devait obéir à la loi des grands nombres et présenter des moyennes identiques, dans des circonstances semblables d'ailleurs. Cette prévision s'est vérifiée.

a. On a mis en présence 10 grammes de levûre, $0^{gr},5$ de glucose et 200 grammes d'eau. Au bout de 23 minutes le glucose avait disparu.

b. On a répété cette expérience, mais en ajoutant $0^{gr},5$ de glucose au liquide, dès que celui-ci n'en contenait plus. $1^{gr},5$ de glucose ont disparu en 73 minutes, ce qui représente une durée moyenne de 24 minutes.

Les deux essais qui précèdent ont été effectués à la température de 24 degrés.

c. En augmentant la quantité de levûre, pouvait-on accroître la rapidité de la fermentation?

On a délayé, d'une part, 50 grammes de levûre dans 1 litre d'eau et, de l'autre, on a dissous $2^{gr},5$ de glucose dans 100 centimètres cubes du même liquide.

On a divisé la première liqueur en cinq parties égales, dans cinq flacons numérotés I, II, III, IV et V.

A $2^{h}47^{m}$, on ajoute à chacun d'eux 10 centimètres cubes de la liqueur glucosique, en partant du n° I et terminant par le n° V. On en ajoute ensuite de nouveau 10 centimètres cubes à ces mêmes flacons, mais en partant du n° V et revenant vers le n° I. L'opération est terminée à $2^{h}50^{m}$.

En tenant compte du temps nécessaire pour effectuer par l'agitation le mélange des deux liquides, le point de départ moyen doit être placé à $2^{h}48^{m}$.

A partir de ce moment, jusqu'à la disparition du glucose,

on a effectué rapidement des essais par le réactif cuivrique sur les divers liquides, en les alternant, et l'on a constaté successivement l'absence du glucose à $3^h 8^m$, $3^h 10^m$, $3^h 12^m$.

Durée de la fermentation pour des quantités identiques de glucose.

Température, 24°,6.

Nos.	HEURES AUXQUELLES ON A OPÉRÉ LES ESSAIS.								DURÉE.
″	Heure du début, $2^h 48^m$.								″
I...	$2^h 55^m$	″	″	$3^h 3^m$	″	″	$3^h 10^*$	″	22^m
II...	″	$2^h 58^m$	″	″	$3^h 5^m$	″	″	$3^h 12^*$	24^m
III..	″	″	$3^h 1^m$	″	″	$3^h 8^*$	″	″	20^m
IV..	″	$2^h 58^m$	″	″	$3^h 5^m$	″	″	$3^h 12^*$	24^m
V...	$2^h 55^m$	″	″	$3^h 3^m$	″	″	$3^h 10^*$	″	22^m
	Moyenne....................								$24^m,4$
	Minimum ou durée probable...								20^m

Les heures marquées par un astérique (*) correspondent à la disparition du sucre.

Il est évident que la durée de la fermentation dans ces flacons a été sensiblement la même. Si l'on avait pu effectuer tous les essais simultanément, ils auraient indiqué, sans doute, la disparition du glucose à la même heure; l'essai qui en a montré le premier l'absence doit être regardé comme le plus près de la vérité. On peut admettre, d'après les essais *a*, *b*, *c*, que la levûre agit sur le glucose, avec la même rapidité, à la dose de 20 de levûre pour 1 de glucose, qu'à la dose de 100 pour 1.

Le glucose ayant la propriété de fermenter immédiatement, et le sucre de canne ayant besoin d'être interverti pour devenir apte à fermenter, il a paru nécessaire de

comparer avec précision la marche de la fermentation de ces deux sucres, sous le rapport de leur durée.

Il était indispensable de réaliser ces deux expériences comparatives avec la même levûre et dans les mêmes conditions de température. On les a effectuées en conséquence presque simultanément, de telle sorte qu'elles ne différaient qu'en ce point que, dans l'une d'elles, on agissait sur le glucose, dans l'autre sur le sucre de canne.

a. J'ai délayé, dans 800 centimètres cubes d'eau, 160 grammes de levûre, et, d'autre part, j'ai dissous, dans 80 centimètres cubes d'eau, 4 grammes de glucose.

Le premier liquide étant divisé en quatre parties égales, j'ai versé dans les vases qui les contenaient la moitié de la dissolution glucosique, en suivant l'ordre des n^{os} I, II, III, IV, et l'autre moitié en revenant suivant l'ordre IV, III, II, I. Le point de départ de la fermentation s'est ainsi trouvé le même pour tous les vases. Du reste, il avait suffi de 2 minutes pour répartir le glucose entre eux.

Les essais faits alternativement dans les divers vases, on a reconnu qu'il y restait encore des traces de glucose au bout de 14 minutes, et qu'après 16 minutes on n'en trouvait plus dans aucun d'eux.

Dans les conditions où l'on se trouvait placé, 40 grammes de levûre avaient donc fait disparaître 1 gramme de glucose en 16 minutes au plus.

b. L'expérience, répétée sur le sucre candi, a donné des résultats semblables, quant à la régularité, quoiqu'ils aient été différents, quant à la durée. La fermentation a marché avec une telle précision, qu'il restait encore du sucre appréciable après 32 minutes dans les quatre vases, et qu'il avait disparu à la trente-quatrième minute dans tous les appareils.

Ainsi la destruction de 1 gramme de sucre de canne par 40 grammes de levûre de bière avait duré 34 minutes au plus.

Durée comparative de la fermentation du glucose et du sucre de canne, avec 40 de levûre pour 1 de matière sucrée.

Température, 25 degrés.

	NATURE DU SUCRE.							
	GLUCOSE. 1 gramme.				SUCRE DE CANNE, 1 gramme représentant 1,15 glucose.			
	N° I.	N° II.	N° III.	N° IV.	N° I.	N° II.	N° III.	N° IV.
	h m	h m	h m	h m	h m	h m	h m	h m
Début...	3.49	3.49	3.49	3.49	2. 6	2. 6	2. 6	2. 6
Heures des essais	3.55	″	″	″	2.10	″	″	″
	″	″	″	3.57	″	″	″	2.12
	″	3.59	″	″	″	2.14	″	″
	″	″	4	″	″	″	2.16	″
	4. 1	″	″	″	2.26	″	″	″
	″	4. 3	″	″	″	″	″	2.28
	″	″	4. 5	″	″	2.30	″	″
	4. 6*	″	″	″	″	″	2.32	″
	″	″	″	4. 7*	2.34	″	″	″
	″	4. 8*	″	″	″	″	″	2.36
	″	″	″	″	″	2.38	″	″
	″	″	″	″	″	″	2.40*	″
	″	″	″	″	2.44*	″	″	″
	″	″	″	″	″	″	″	2.46*
	″	″	″	″	″	2.48*	″	″
Durée...	17^{m}	19^{m}	16^{m}	18^{m}	34^{m}	38^{m}	30^{m}	36^{m}
	Moyenne..... $17^{m},5$				Moyenne..... $34^{m},5$			
	Minimum.... 16				Minimum.... 30			

Les astérisques (*) indiquent l'heure à laquelle on constate l'absence de la matière sucrée.

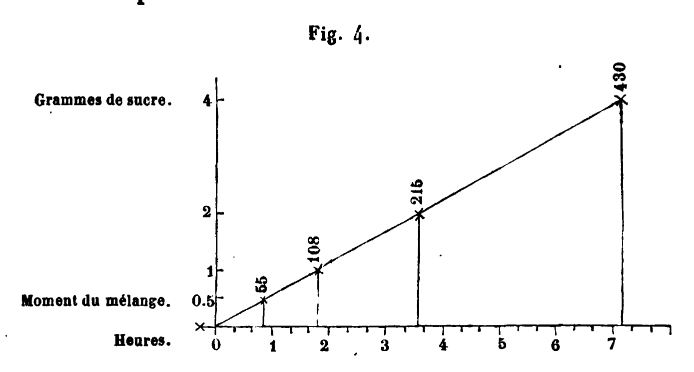
La levûre mise en usage dans ces deux expériences étant la même, et les conditions de température et de pression étant identiques, puisque le glucose disparaît en 16 ou 17 minutes et que le sucre candi en exige de 30 à 34, il a fallu à la levûre dont on a fait usage, malgré sa grande masse, presque autant de temps pour intervertir le sucre

de canne que pour le convertir ensuite en alcool et en acide carbonique.

c. Si l'on délaye de la levûre de bière dans l'eau et qu'on ajoute à des portions semblables d'un liquide contenant, par exemple, 150 centimètres cubes d'eau et 10 grammes de levûre, des quantités de sucre représentées par $0^{gr},5$, 1 gramme, 2 grammes, 4 grammes, on trouve que le temps nécessaire à la destruction du sucre est exactement proportionnel à sa quantité.

En prenant pour axe des abscisses les quantités de sucre et pour axe des ordonnées le nombre des minutes nécessaire pour la disparition du sucre, la durée de la fermentation se représente exactement par une ligne droite dans toutes les expériences que j'ai exécutées, comme on le voit (*fig.* 4) dans l'exemple suivant :

Fig. 4.



Dans les conditions où l'on opérait, l'interversion du sucre de canne exigeant de 10 à 15 minutes, on a placé en conséquence le point de départ ou zéro 10 minutes plus tard que le moment du mélange, pour les quatre fermentations.

			Rapports.
4^{gr} de sucre ont exigé.....	430 minutes.		4
2 »	215	»	2
1 »	108	»	1
0,5 »	55	»	0,5

Ainsi, dans des circonstances identiques, la durée de la fermentation est proportionnelle à la quantité de sucre, la levûre étant en excès, bien entendu.

La régularité de ces phénomènes permettra de déterminer par l'expérience la quantité de chaleur rendue libre par 1 gramme de sucre qui fermente. Cette régularité étonne moins, lorsque l'on se rend compte de la multitude de corpuscules qui, intervenant dans la fermentation, doivent déterminer une moyenne générale uniforme, quelques différences individuelles qu'on puisse supposer entre eux.

En effet, si l'on prend la levûre de bière telle que je l'emploie, c'est-à-dire essorée sur des doubles de papier buvard, jusqu'à ce qu'elle y ait pris une consistance ferme et qu'elle contienne environ 20 pour 100 de matière sèche, on peut facilement apprécier le nombre des cellules qu'un espace donné de cette matière renferme.

Avec un grossissement de 550 diamètres, on trouve que le nombre des cellules varie de 60 à 77 par millimètre carré apparent; ce qui donne 19800 cellules pour le millimètre carré réel et 2772000 par millimètre cube effectif.

La densité de la levûre, à cet état de pâte un peu ferme, diffère à peine de celle de l'eau; elle est égale à 1,036; on peut donc compter 10 grammes comme équivalant à 10 centimètres cubes, et réciproquement.

Dans l'expérience qui précède, j'avais délayé 10 grammes ou 10 centimètres cubes de levûre essorée, dans 150 centimètres cubes d'eau; j'avais donc réellement employé 27 milliards 772 millions de cellules.

On pourrait dire que 20 ou 30 milliards de cellules, en supposant qu'elles aient toutes fonctionné, ont détruit par minute, 1 centigramme de sucre et produit 5 milligrammes d'alcool environ; mais rien ne prouve qu'elles aient toutes fonctionné.

Si, au lieu d'agir sur le sucre seulement, la levûre eût

été en présence d'une matière animale, les résultats eussent été différents. Mais, dans les conditions énoncées, il semble que la force des cellules soit telle que, pour décomposer 1 gramme de sucre en une heure, il faille 400 milliards de cellules, et qu'en les supposant toutes en action, ce qui n'est pourtant pas vraisemblable, la force moyenne de 100 milliards de cellules, prise pour unité, représenterait un quart de gramme de sucre, décomposé à l'heure.

Si l'on essayait d'exprimer en chiffres le nombre de cellules de levûre ou de leurs analogues, qui travaillent chaque jour pour fabriquer notre pain ou chaque année pour produire le vin, la bière et le cidre que nous consommons, on ferait reculer même les astronomes. Soit qu'on plonge le regard sur ces infiniment petits, soit qu'on l'élève vers les distances infinies de l'espace, on reconnaît également l'impuissance de l'homme à se représenter des nombres aussi éloignés des grandeurs qui sont à sa portée.

V. — *Action de l'électricité sur la levûre.* — On a trop souvent cru remarquer une influence de l'état électrique de l'air sur les fermentations pour qu'il ne fût pas indiqué de soumettre la levûre à quelques essais propres à dévoiler l'action que l'électricité peut exercer sur elle.

D'anciennes expériences, effectuées il y a cinquante ans [1], m'ayant appris d'ailleurs que l'étincelle électrique tue les animalcules spermatiques ou du moins qu'elle détruit chez eux la propriété fécondante, je me suis proposé d'abord de reconnaître ses effets sur la levûre.

L'appareil dont je me suis servi est représenté dans la *fig.* 5. Il se compose d'un entonnoir à robinet *aa* plongeant dans une cuvette à mercure *bb*; le robinet étant

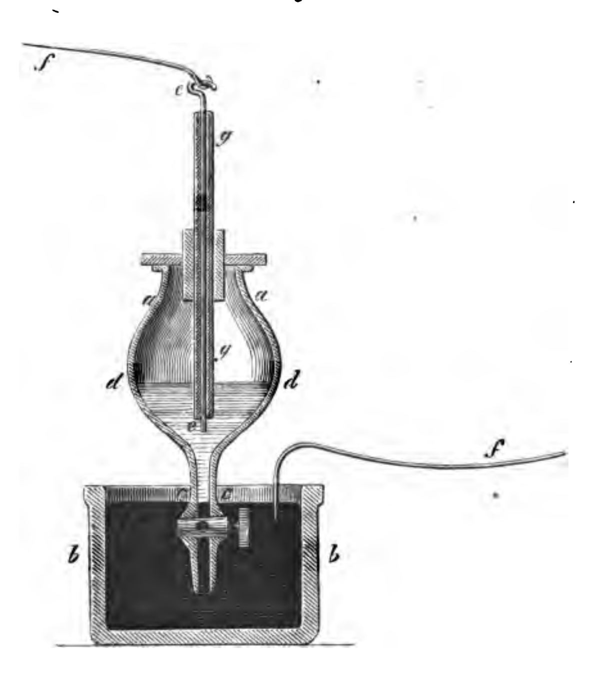
---

(1) *Annales des Sciences naturelles*, 1re série, t. II, p. 141.

ouvert, le mercure prend son niveau dans l'entonnoir en *cc*.

On fait parvenir alors dans l'entonnoir, en évitant d'en laisser couler sur ses parois, de l'eau dans laquelle on a délayé de la levûre de bière et qu'on a tamisée à travers une toile fine, pour éviter la présence de grumeaux.

Fig 5.



aa, entonnoir à robinet.
bb, cuvette pleine de mercure.
cc, niveau du mercure dans le bas de l'entonnoir.
dd, niveau de l'eau contenant la levûre.
ee, tige de cuivre rouge.
ff, conducteurs.
gg, enveloppe isolante en caoutchouc.

On met en place la tige de cuivre rouge *gg* qu'entoure

une enveloppe de caoutchouc et que terminent deux extrémités nues. Le bout plongeant dans le liquide y pénètre assez avant pour que l'étincelle éclate au sein même du liquide et ne puisse pas en suivre la surface.

On a excité à l'aide du conducteur *ff* pendant une demi-heure, à travers l'eau chargée de levûre, les étincelles d'une puissante machine de Holtz, qui en a fourni, en ce temps, cinq à six mille de 2 ou 3 décimètres de longueur, quand elles éclataient à l'air libre.

La levûre soumise à cette épreuve n'en a pas moins excité la fermentation du sucre. L'interversion du sucre de canne a été aussi rapide qu'à l'ordinaire. La fermentation a paru, toutefois, un peu retardée.

Si, au lieu d'eau pure, on emploie pour délayer la levûre une dissolution d'un sel tel que le sulfate de potasse, le résultat est absolument le même.

Si, au lieu de l'étincelle de la machine de Holtz, on fait usage de celle qu'on peut obtenir à l'aide d'une puissante machine de Ruhmkorff mise en action par six éléments de pile, en prolongeant l'expérience pendant une demi-heure, les résultats sont encore les mêmes. La levûre continue à exciter l'interversion du sucre et sa fermentation.

Il résulte de ces expériences que la vitalité de la levûre n'est pas du même ordre que celle des animalcules spermatiques, ce qui n'a rien de surprenant. Elle se rapproche davantage de celle des organismes végétaux, comme on pouvait s'y attendre peut-être; mais ce point avait besoin d'être éclairci et méritait bien d'être mis en évidence par des épreuves directes.

J'aborde maintenant les expériences relatives à l'influence que l'addition de substances convenablement choisies peut exercer sur le phénomène de la fermentation alcoolique et sur l'état de la levûre.

VI. — *Influence des gaz sur la fermentation.* — On sait

que la levûre peut supporter, sans perdre son pouvoir, le contact de l'acide carbonique et celui de l'air; en est-il de même des autres gaz? C'est une question qu'il est permis de poser, quand on songe à l'action remarquable que les globules du sang exercent sur l'oxyde de carbone, sur l'oxygène, sur l'acide carbonique, etc.

J'ai placé de la levûre de bière en bouillie épaisse dans des flacons pleins d'oxygène, d'hydrogène, d'azote, d'oxyde de carbone, de protoxyde d'azote, d'hydrogène protocarboné. Au bout de trois jours, j'ai mis sur le mercure ces diverses levûres en contact avec une solution de sucre. La fermentation s'est établie comme à l'ordinaire et a suivi la même marche que celle qui était excitée par de la levûre exposée au contact de l'air.

L'examen microscopique de ces levûres, après un séjour dans ces divers gaz, n'indiquait pas, d'ailleurs, qu'elles eussent subi de modifications. Comparées à la levûre du témoin, elles n'ont rien présenté qui permît de les en distinguer.

La fermentation ne m'a pas paru notablement troublée, lorsque, dans un flacon qui renfermait le sucre, la levûre et l'eau, j'ai fait passer, pendant vingt-quatre heures, un courant lent d'oxygène ou un courant lent d'hydrogène.

La levûre qui avait séjourné dans l'hydrogène a semblé peut-être un peu plus paresseuse; celle qui avait séjourné dans le protoxyde d'azote, un peu plus active; celle qui avait été en contact avec le gaz des marais exhalait un peu l'odeur des matières animales avancées; mais toutes ont fermenté régulièrement.

J'ai dirigé un courant de gaz hydrogène à travers un liquide en pleine fermentation sans qu'elle en ait été troublée. J'ai essayé de neutraliser par des additions répétées d'eau de chaux la liqueur à mesure qu'elle devenait acide. La fermentation n'en a pas moins continué sa marche.

Il est à remarquer que dans cette expérience la levûre se

tasse au fond du flacon, comme la fécule de pomme de terre au fond de l'eau qui sert à la laver. Il semble que l'acide carbonique produit par la fermentation se diffuse de suite dans l'hydrogène et ne soulève plus les grains de fécule jusqu'à la surface du liquide. Si l'on fait passer pendant vingt-quatre heures le courant d'hydrogène dans l'eau contenant la levûre, et qu'on ajoute ensuite la dissolution sucrée, la fermentation suit son cours ordinaire, et l'on voit disparaître la totalité du sucre, du jour au lendemain, si la proportion de levûre est suffisante.

VII. — *Action des métalloïdes.* — L'action de la levûre ne produit pas d'ozone; elle ne suscite aucun phénomène d'oxydation ou de combustion.

Son influence n'est-elle pas plutôt réductrice ou hydrogénante? On serait disposé à le penser, non parce que dans un liquide en fermentation le chlore, le brome et l'iode se changent en acide chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, ces éléments ayant la faculté de prendre l'hydrogène aux substances organiques, mais parce que le soufre, qui ne jouit pas de cette propriété, dégage de l'acide sulfhydrique en présence d'un liquide qui fermente.

Il suffit de mêler, en effet, à la levûre de bière du soufre en fleur, pour voir apparaître, avec l'acide carbonique de la fermentation, quelques centièmes d'hydrogène sulfuré exhalant l'odeur d'oignon. La levûre ou ses produits agissent donc comme hydrogénants. En tous cas, le soufre et les composés sulfurés sont les seuls corps qui se montrent disposés à s'associer aux réactions du ferment. On a dit que le soufre empêchait la fermentation; je ne lui ai pas reconnu cette propriété.

J'ai fait usage, tantôt de soufre en fleur broyé avec la levûre, tantôt du même soufre bouilli pendant longtemps avec l'eau qu'on devait employer pour former le liquide destiné à fermenter. La proportion de soufre était égale à

celle de la levûre supposée sèche. Dès les premières bulles de gaz dégagé, l'hydrogène sulfuré se manifeste. Pendant la durée de la fermentation, on constate que sa proportion se maintient en volumes de 1 à 2 pour 100.

La proportion d'alcool formée ne paraît pas avoir varié par suite de la présence du soufre et s'élève environ à 45 pour 100 du poids du sucre de canne employé.

Cet alcool, à l'état brut, possède l'odeur de l'oignon; distillé sur le carbonate de potasse, il perd cette odeur.

Brut ou rectifié, il se mêle à l'eau en toutes proportions sans la rendre laiteuse.

VIII. — *Action des acides*. — La levûre de bière possède toujours une réaction acide. Si l'on essaye de saturer l'acide libre qu'elle contient, avec de l'eau de chaux, par exemple, on reconnaît bientôt que la neutralité obtenue n'est que momentanée. La réaction acide se manifeste de nouveau, en moins de cinq minutes, et ce n'est qu'après trois ou quatre additions de la liqueur alcaline, amenant chaque fois la neutralité provisoire, qu'on obtient une neutralité un peu stable.

Chaque gramme de levûre essorée exige, pour atteindre ce point neutre, une quantité d'eau de chaux qui saturerait 0,003 d'acide sulfurique normal. L'équivalent du pouvoir acide de cette levûre se représente donc par $\frac{3}{1000}$ de son poids d'acide sulfurique monohydraté; mais ce chiffre n'est pas absolu et peut descendre à $\frac{25}{10000}$, par exemple.

L'acidité de la levûre peut-elle être augmentée ou diminuée, sans que son pouvoir en soit altéré? La nature spécifique de l'acide exerce-t-elle ou non quelque influence sur le résultat?

Parmi les acides minéraux, j'ai essayé les acides sulfurique, sulfureux, azotique, phosphorique, arsénieux et borique, parmi les acides organiques, les acides acétique, oxalique et tartrique. J'employais d'abord des équivalents

d'acide égaux, décuples ou centuples du pouvoir acide de la levûre, et ensuite au besoin des proportions intermédiaires entre deux de ces termes.

L'addition de l'un de ces acides, même à faible dose, n'a hâté ni le départ de la fermentation ni sa fin. Elle a souvent arrêté la destruction du sucre, du moins dans les circonstances où je me trouvais placé, opérant sur des solutions de sucre pur avec addition de levûre. Quand on traite la betterave ou d'autres produits végétaux complexes, les phénomènes peuvent se présenter autrement.

En général, lorsque j'ai ajouté 100 fois l'équivalent de l'acide que contenait la levûre, la fermentation ne s'est pas manifestée. Cependant l'acide chlorhydrique et l'acide tartrique, même à cette dose, ne l'ont pas complétement supprimée, et, pour ce dernier, il a fallu en mettre 200 équivalents pour arrêter la fermentation; mais 10 équivalents de ces divers acides suffisent pour que la fermentation, devenue traînante, s'arrête, lorsqu'il reste encore dans le liquide de grandes quantités de sucre à l'état interverti.

J'ai mis en parallèle avec un mélange normal de levûre, de sucre et d'eau, six expériences renfermant les mêmes substances, dans les mêmes proportions, mais auxquelles on avait ajouté des quantités d'acide sulfurique ou d'acide tartrique représentant 1 fois, 10 fois et 100 fois les quantités d'acide contenues dans la levûre.

Chaque flacon renfermait 5 grammes de levûre, 10 grammes de sucre, 25 grammes d'eau.

DATE de l'observation.	MÉLANGE NORMAL.	ACIDE SULFURIQUE AJOUTÉ.			ACIDE TARTRIQUE AJOUTÉ.		
		0gr,015.	0gr,150.	1gr,500.	0gr,225.	0gr,225.	2gr,250.
2e jour......	Fermentation vive.	Fermentation faible.	Fermentation très-faible.	Pas de fermentation.	Fermentation faible.	Fermentation très-faible.	Fermentation extrêmt faible.
4e jour......	Fermente encore.	Fermentation.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.
8e jour......	Id.	Id.	Ne fermente plus. Le sucre est interverti.	Id. Le sucre est interverti.	Id.	Id.	Ne fermente plus. Le sucre est interverti.

IX. — *Action des bases.* — J'ai examiné la manière d'agir de la soude, de la potasse et de l'ammoniaque sur la levûre et leur effet à diverses doses sur la fermentation. Il suffira de préciser ce qui concerne l'ammoniaque.

J'ai fait marcher ensemble huit expériences : la première, servant de témoin, ne contenait que le sucre, la levûre et l'eau; dans les sept autres, on avait ajouté des quantités d'ammoniaque équivalant à 1, 2, 3, 4, 8, 16 et 24 fois l'acide contenu dans la levûre.

La fermentation s'est manifestée presque aussi vite et a marché presque aussi rapidement, au moins le premier jour, qu'à l'état normal, même dans le vase qui contenait 4 fois autant d'ammoniaque qu'en exigeait la saturation de l'acide de la levûre. Lorsque la dose d'ammoniaque s'élevait à 8 ou même à 16 fois cette quantité, la fermentation s'est déclarée plus lentement, mais six heures ne s'étaient pas écoulées qu'elle se manifestait.

Quant au vase qui avait reçu une quantité d'ammoniaque équivalant à 24 fois l'acide de la levûre, il n'a donné aucun signe de fermentation.

A l'égard des autres, dès les premières heures, la levûre formant boue au fond des vases avait repris son acidité, et, dès le lendemain, la liqueur elle-même était devenue acide d'une manière très-marquée dans ceux qui contenaient 1, 2 et 3 fois la quantité d'ammoniaque nécessaire à la saturation de l'acidité normale de la levûre, et légèrement acide dans le vase où la dose de cet alcali était portée jusqu'à 4 fois.

Au delà de cette dose, les fermentations ont été très-incomplètes; elles se sont terminées lorsqu'il restait encore beaucoup de sucre dans les liqueurs.

On pouvait se demander si la présence de l'ammoniaque n'avait pas amené la production de l'acide nitrique ou celle de l'acide nitreux; ni l'un ni l'autre de ces acides n'existait dans les vases où l'acidité s'était le mieux manifestée.

La levûre paraît donc jouir du pouvoir de produire ou d'exhaler un acide qui neutralise les bases en contact avec elle; mais ce pouvoir est limité.

Que l'on ajoute, par exemple, de l'eau de chaux en quantité égale à celle qu'exige la saturation de l'acide normal de la levûre, la fermentation, à peine retardée, reprendra bientôt sa marche ordinaire.

Mais qu'on ajoute de la chaux éteinte ou de la magnésie calcinée en quantités égales à la moitié du poids de la levûre, il n'y aura pas de fermentation, circonstance qui s'accorde bien avec l'emploi de la chaux, comme moyen de conserver le sucre sous forme de sucrate, en usage dans certains procédés de l'industrie. Si, au lieu de bases alcalines, on emploie des bases saturant mal les acides, telles que les oxydes de zinc, l'oxyde rouge de fer et même la litharge, la fermentation suivra son cours et, quand elle s'arrêtera, on ne trouvera plus trace de sucre dans les liqueurs.

Ainsi les alcalis tendent à arrêter la fermentation, mais ne la suppriment qu'autant que leur dose est assez forte.

Il ne faut pas confondre le pouvoir dont jouit la levûre, de produire ou d'exhaler un acide capable de neutraliser les bases dont elle est entourée, avec l'effet qui résulte de la neutralisation de ces bases par l'acide carbonique, provenant de la fermentation alcoolique.

J'ai essayé de démêler par une expérience précise la part qui revient à chacune de ces influences.

J'ai mis en présence 10 grammes de levûre, 10 grammes de carbonate de soude et 200 centimètres cubes d'eau sucrée, au dixième. Le quatrième jour, la fermentation était terminée et la liqueur ne contenait ni sucre interverti, ni sucre non interverti.

Les autres substances étant employées en mêmes proportions, j'ai porté à 70 grammes la dose de carbonate de soude. Le quatrième jour, il n'y avait pas eu trace de fermentation, et la liqueur ne renfermait pas trace de sucre

interverti, tout le sucre de canne employé ayant gardé son état normal.

Dans le dernier cas, si la fermentation avait eu lieu, tout le carbonate de soude aurait pu être converti en bicarbonate. Dans le premier, le sucre ayant pu fournir 6 ou 7 fois la quantité d'acide carbonique nécessaire pour opérer cette conversion, ce bicarbonate a pris naissance et sa présence n'a plus gêné la fermentation.

Que se passe-t-il si l'on met en présence, avec le sucre, la levûre de bière et l'eau, un sel, tel que le sous-carbonate de magnésie, sel insoluble, et par conséquent peu capable, quoique basique, de gêner la fermentation, mais propre à s'unir à l'acide carbonique et à former un bicarbonate soluble? La fermentation s'effectue et il ne se dégage rien. La liqueur filtrée se trouble par l'ébullition, dégage de l'acide carbonique, et produit un dépôt abondant de carbonate de magnésie hydraté. Évaporée à la température ordinaire, elle fournit d'abondantes houppes cristallines de carbonate de magnésie également hydraté $MgO, CO^2 + HO$.

La craie se comporte de la même manière; mais la faible solubilité relative du bicarbonate de chaux rend le phénomène moins frappant.

X. — *Action de quelques sels sur la levûre de bière et sur la fermentation alcoolique.* — Lorsque l'on prend de la levûre de bière haute, fraîche et récemment égouttée sur du papier buvard, jusqu'à lui faire acquérir une consistance emplastique, et qu'on la délaye dans l'eau, elle offre tous les caractères de la levûre normale, reste en suspension dans le liquide et ne s'en sépare qu'avec lenteur. Si l'on ajoute du sucre à la liqueur, la fermentation s'établit et poursuit sa marche accoutumée.

Lorsqu'on délaye la levûre dans des dissolutions salines saturées, les résultats sont tout à fait différents.

Tantôt elle garde son apparence normale, demeure en

suspension et agit sur le sucre, avec énergie, pour produire la fermentation;

Tantôt elle se contracte, se sépare plus promptement de l'eau et ne produit sur le sucre aucune apparence de fermentation, quoiqu'elle en détermine l'interversion;

Tantôt elle se contracte, se sépare lentement de l'eau et demeure, à la fois, impropre à déterminer la fermentation du sucre ou son interversion;

Tantôt elle se précipite, tout à coup, au fond du liquide, comme le ferait un sable fin, et produit un dépôt qui prend l'aspect de la fécule rassemblée sous l'eau et qui crie comme elle sous le doigt.

Tantôt, enfin, elle caillebotte et se prend en grumeaux cohérents qui se laissent difficilement écraser entre deux plaques de verre. Tels sont le silicate de potasse, le stannate de soude et le borate de soude, qui coagulent la levûre et lui font prendre immédiatement l'aspect grumeleux du caséum coagulé ou du chlorure d'argent floconneux.

L'action réductrice de la levûre se manifeste très-vite sur les dépôts qu'elle forme dans une dissolution de molybdates ou de tungstates alcalins; ils passent au bleu en quelques heures.

Le sel qui respecte le mieux toutes les propriétés de la fécule est le phosphate de soude; une dissolution saturée n'en modifie pas l'apparence. Après trois jours de contact, si l'on ajoute une dissolution sucrée à ce mélange, la fermentation s'établit bientôt et suit sa marche, comme si l'on avait opéré dans l'eau.

Le sulfate de soude produit les mêmes effets; cependant la fermentation tarde un peu à s'établir et marche avec un peu plus de lenteur.

Les nitrates de soude et de potasse, le sel marin et le sel ammoniac, le sulfate d'ammoniaque, le sel de Seignette et l'acétate de potasse, après trois jours de contact de leur dissolution saturée avec la levûre, l'ont plus ou moins

contractée. La contraction a paru surtout marquée dans le sel marin et dans le sulfate d'ammoniaque.

Avec le sel ammoniac, si l'on examine la levûre au microscope, au moment même où le mélange vient d'être effectué, on en trouve les cellules réduites instantanément, au quart ou au cinquième de leur diamètre.

Ce sel, dont les solutions possèdent, sous le rapport de la capillarité, des propriétés particulières, mérite d'être signalé. La levûre se dépose rapidement dans sa solution saturée et se tasse au fond du vase, à peu près comme la fécule de pomme de terre quand elle se sépare de l'eau.

L'action des sels neutres ou des composés binaires analogues sur la levûre de bière et leur influence sur la fermentation présentent donc des résultats intéressants.

Après un certain nombre d'expériences préliminaires, j'ai adopté la marche suivante pour cette étude :

On prépare, à l'abri de l'influence des poussières de l'air, des solutions saturées à froid de chacun des sels; ces solutions sont mises en contact avec de la levûre de bière bien essorée, dans le rapport de 30 ou 40 grammes pour 1 gramme de levûre. Après trois jours de contact, on décante la solution saline et on la remplace par une solution de sucre pur, au dixième.

Les phénomènes qu'on observe se rapportent donc :

1° A l'action de la solution saline sur la levûre;

2° A l'action de la solution sucrée sur les cellules de levûre, pénétrées de la solution saline ou modifiées par son contact prolongé;

3° A l'action de la levûre, ainsi modifiée, sur le sucre, soit pour produire son interversion, soit pour en exciter la fermentation.

Lorsque la levûre qui a séjourné dans la solution saline en est séparée et qu'elle est mise en rapport avec l'eau sucrée, le mouvement endosmotique résultant de l'action de ces solutions sur le liquide intérieur des cellules de levûre



est remplacé par un mouvement nouveau produit par l'eau sucrée. L'existence de ces phénomènes d'endosmose et d'exosmose se constate facilement par une expérience qui me paraît destinée à jeter quelque lumière sur la nature et sur les fonctions de la levûre.

Qu'on place de la levûre de bière fraîche dans une dissolution saturée à froid de tartrate neutre de potasse, et l'on n'apercevra pas de changements; qu'on soumette ensuite cette levûre, séparée de la dissolution saline, à l'action de l'eau sucrée, la fermentation s'établira presque instantanément et suivra son cours avec rapidité. Cependant le liquide dans lequel la fermentation s'est opérée présentera tous les caractères d'une dissolution d'albumine ordinaire: coagulation par la chaleur, par l'acide nitrique, par l'alcool. Le coagulum albumineux sera blanc et pur, comme si la levûre de bière avait été frappée d'albuminurie par la présence du tartrate neutre de potasse, le seul sel qui produise ce singulier effet.

L'expérience n'offre rien de pareil, il convient de le remarquer, lorsqu'on met en présence, à la fois, le tartrate de potasse, la levûre de bière, le sucre et l'eau; il faut donc en conclure que cette exsudation d'albumine est due au double mouvement résultant : 1° de l'absorption par les cellules du liquide salin; 2° du remplacement de ce liquide salin par le liquide sucré. Si, en abandonnant les cellules, le tartrate de potasse n'avait pas entraîné avec lui l'albumine qu'elles contiennent, on n'aurait rien aperçu et l'existence de ce double mouvement aurait échappé à l'observation. Des analyses circonstanciées que je n'ai pu terminer montreront, sans doute, que d'autres solutions salines déterminent d'autres séparations et qu'elles peuvent permettre de faire ainsi l'analyse physiologique de la levûre ou celle des organismes analogues.

Parmi les sels que j'ai eu l'occasion d'essayer, il en est qui favorisent jusqu'à un certain point la fermentation : tel

est le bitartrate de potasse, ou qui du moins lui laissent parcourir son cours tout entier, sans contrariété. Il en est d'autres qui retardent la fermentation et qui la rendent incomplète, le phénomène s'arrêtant lorsque la liqueur renferme encore beaucoup de sucre interverti, en leur présence.

Il en est qui ne lui permettent pas de s'établir, quoique le sucre ait été partiellement interverti.

Il en est enfin qui, non-seulement ne permettent pas à la fermentation de s'établir, mais qui s'opposent même à l'interversion du sucre.

Mes expériences ont porté sur cinquante sels environ, qu'elles m'ont conduit à classer dans les quatre catégories suivantes :

TABLEAU *de l'action qu'exerce la levûre de bière sur la dissolution de sucre candi, après trois jours de contact avec des dissolutions saturées des sels suivants :*

1° Fermentation totale du sucre, plus ou moins rapide :

Sulfate de potasse.
Chlorure de potassium.
Phosphate de potasse.
Sulfovinate de potasse.
Sulfométhylate de potasse.
Hyposulfate de potasse.
Hyposulfite de chaux.
Formiate de potasse.
Tartrate de potasse.
Bitartrate de potasse.
Sulfocyanure de potassium.
Cyanoferrure de potassium.
Cyanoferride de potassium.
Phosphate de soude.
Sulfate de soude.
Bisulfite de soude.
Pyrophosphate de soude.
Lactate de soude.
Phosphate d'ammoniaque.
Sulfate de magnésie.
Chlorure de calcium.
Phosphate de chaux.
Sulfate de chaux.
Chlorure de strontium.
Alun.
Sulfate de zinc.
Sulfate de cuivre au $\frac{1}{40000}$.

2° Fermentation du sucre partielle, et plus ou moins ralentie :

Bisulfite de potasse.	Borax.
Nitrate de potasse.	Savon blanc.
Butyrate de potasse.	Nitrate d'ammoniaque.
Iodure de potassium.	Tartrate d'ammoniaque.
Arséniate de potasse.	Sel de Seignette.
Sulfite de soude.	Chlorure de baryum.
Hyposulfite de soude.	Protosulfate de fer au $\frac{1}{350}$.
Hyposulfite de potasse.	Protosulfate de manganèse au $\frac{1}{350}$.

3° Interversion plus ou moins avancée du sucre, sans fermentation :

Azotite de potasse.	Sel marin.
Chromate de potasse.	Acétate de soude.
Bichromate de potasse.	Sel ammoniac.
Nitrate de soude.	Cyanure de mercure.

4° Ni interversion, ni fermentation.

Acétate de potasse.	Monosulfure de sodium.
Cyanure de potassium.	

Que le cyanure de potassium et le monosulfure de sodium détruisent dans la levûre de bière toutes les propriétés physiologiques et même le pouvoir d'interversion exercé par l'infusion de levûre sur le sucre, on ne saurait en être surpris; mais que l'acétate de potasse jouisse de la même propriété, on peut s'en étonner.

Cependant j'ai vu souvent la dissolution d'acétate de potasse, après avoir séjourné sur la levûre, laisser celle-ci absolument impropre, soit à exciter la fermentation, soit à déterminer l'interversion du sucre. Si l'on porte la température à 28 ou 30 degrés, l'interversion a lieu dans des proportions très-faibles. Vers 35 degrés, elle m'a paru plus marquée; mais la fermentation ne s'est jamais établie. Il est impossible de ne pas rapprocher cette propriété de

l'emploi, fait par M. Sacc, de l'acétate de soude pour conserver les viandes et les légumes.

Parmi les phénomènes résultant de la présence des sels dans les cellules de levûre, au moment où elles agissent sur le sucre, il en est que je dois signaler plus particulièrement, car ils semblent se rattacher à quelques vues chimiques ou physiologiques d'un haut intérêt.

Nous savons déjà que le soufre fournit de l'hydrogène sulfuré, en présence d'un liquide en fermentation; les sulfates exceptés, les combinaisons sulfurées se montrent, en pareil cas, particulièrement impressionnables.

Les sulfite et hyposulfite de soude, le sulfocyanure de potassium fournissent, par une fermentation qui tantôt s'arrête en chemin, tantôt se poursuit, jusqu'à son terme naturel, une liqueur alcoolique contenant de l'aldéhyde qui, étant distillée en présence d'une dissolution de potasse, fournit un alcool exhalant fortement l'odeur agréable de fruitier. Cet alcool se trouble et devient laiteux par l'addition de l'eau. D'ailleurs la dissolution de potasse dépose par le refroidissement de la résine d'aldéhyde en abondance et fournit par l'évaporation des sels qui offrent des caractères particuliers.

Avec l'hyposulfite de potasse, pendant tout le cours de la fermentation, il se dégage de l'hydrogène sulfuré mêlé à l'acide carbonique, phénomène que les sels précédents ne présentent pas, et le produit qui accompagne l'alcool à la distillation exhale l'odeur de l'ail.

Parmi les substances vénéneuses que j'avais intérêt à examiner dans leurs rapports avec la levûre de bière, le sulfate de cuivre se plaçait au premier rang. On sait, en effet, que ce sel, par un triste privilége, modifie d'une manière favorable la fermentation des pâtes produites par les farines avariées et en rend le pain plus ferme et plus blanc.

J'ai constaté, en effet, que si à la dose de $\frac{1}{2000}$ le sulfate de cuivre détruit le pouvoir d'agir comme ferment que la

levûre de bière possède, au contraire, à la dose de $\frac{1}{40000}$, il ne trouble pas la fermentation, et celle-ci s'accomplit jusqu'à disparition totale du sucre.

Résumé.

Si j'essaye de résumer ces expériences, je crois qu'elles permettent d'opposer les faits suivants à l'opinion de Liebig.

Aucun mouvement chimique excité dans une liqueur sucrée n'a paru capable d'amener la conversion du sucre en alcool et acide carbonique.

Les mouvements produits par la fermentation elle-même ne sont transmis à distance sensible, ni au travers d'un liquide quelconque aqueux, oléagineux ou métallique, ni à travers les membranes les plus minces, et ne passent pas même d'une couche à l'autre de deux liquides superposés.

A l'égard de l'opinion de Berzélius, elle est contredite par ce fait que, dans un grand nombre de cas et sous l'influence de certains sels, la levûre, le sucre et l'eau peuvent rester en présence, sans qu'il y ait fermentation, quoique le sucre ait d'abord été interverti par la levûre, comme à l'ordinaire.

La fermentation simple, celle qui a lieu entre le sucre, la levûre et l'eau, constitue, en raison du nombre infini de centres d'action qui la déterminent, un phénomène susceptible d'être régularisé et mesuré, à la manière d'une réaction chimique.

Sa durée est exactement proportionnelle à la quantité de sucre contenue dans le liquide.

Sa marche est plus lente dans l'obscurité.

Elle est plus lente aussi dans le vide.

Pendant la fermentation, il ne se produit pas d'oxydation. Au contraire, le soufre se change en hydrogène sulfuré.

Les gaz neutres ne modifient pas le pouvoir de la levûre.

Les acides, les bases, les sels peuvent exercer une influence accélératrice, retardatrice, troublante ou destructive, mais l'action accélératrice du pouvoir de la levûre est très-rare.

Les acides très-affaiblis ne le changent pas; mais, à dose élevée, ils le détruisent.

Les alcalis très-affaiblis retardent la fermentation; plus abondants, ils la suppriment.

Les carbonates alcalins ne l'empêchent qu'à dose très-élevée.

Les carbonates terreux ne l'empêchent pas.

Les sels neutres de potasse et ceux de quelques autres bases lui laissent son allure naturelle.

Le silicate de potasse, le borate de soude, le savon, les sulfites, les hyposulfites, le tartrate neutre de potasse, l'acétate de potasse permettent l'analyse physiologique de la levûre et de sa manière d'agir, de même que certains sels neutres ont permis d'effectuer l'analyse physiologique du sang et celle de ses fonctions.

La fermentation alcoolique peut donc être étudiée à la manière d'une action chimique quelconque. Les agents ou les forces chimiques ordinaires peuvent, sinon la faire naître, du moins en modifier les résultats, et je me propose de faire connaître dans une autre partie de ce travail les changements que ces causes perturbatrices introduisent dans la quantité ou la nature des produits de la fermentation alcoolique.

Mais, lorsqu'on attribue la fermentation alcoolique à l'action d'un organisme représenté par la levûre de bière, on ne nie pas que la transformation du sucre en alcool et acide carbonique soit un phénomène chimique. Seulement, on y voit un phénomène chimique provoqué par les forces de la vie, et non une réaction produite par les forces seules de la Physique ou de la Chimie. D'ailleurs, on

convertirait le sucre en alcool et en acide carbonique, par une réaction chimique ou par l'action de l'électricité, que la question resterait la même. De ce que M. Béchamp est parvenu, au moyen d'une combustion lente, à convertir l'albumine en acide carbonique et en urée, on n'en conclut pas que ce phénomène s'opère, chez les animaux, sans le concours d'un être organisé et vivant. Il en est de même de la fermentation et du rôle de la levûre.

Cette opinion, à laquelle je m'étais rangé depuis longtemps et que les belles études de M. Pasteur ont mise hors de contestation, trouverait, s'il en était besoin, sa confirmation dans l'examen attentif des changements que les cellules de la levûre de bière éprouvent, lorsqu'elles sont soumises à l'action des divers agents dont j'ai fait usage dans mes expériences.

Ces changements ne peuvent guère laisser de doute sur le rôle de la levûre. Lorsque la fermentation est régulière, ou même activée par l'intervention du bitartrate de potasse, les cellules de levûre sont nettes, bien circonscrites, remplies d'une matière plastique renfermant des corpuscules brillants très-mobiles; elles émettent des bourgeons nombreux. La fermentation est-elle languissante, ce qui arrive sous l'influence des sels de fer et de manganèse, par exemple, les cellules de levûre paraissent contractées, framboisées, grenues, ridées, sans bourgeons récents. La fermentation est-elle demeurée nulle, comme c'est le cas avec le cyanure de potassium ou avec de fortes doses d'acide ou d'alcali, les parois des cellules sont amincies, leur intérieur est diffus, les points brillants immobiles, et aucun bourgeon ne s'est développé.

En résumant ainsi, d'avance, une partie de mes études, purement physiologiques, j'ai voulu constater que, si j'ai considéré, dans cette partie de mon travail, la fermentation alcoolique comme un fait chimique susceptible de mesure et de modification par les forces et les agents chi-

miques, je n'en ai pas moins reconnu, à chaque instant, son étroite dépendance avec la présence, les fonctions et, pour tout dire en un mot, avec la vie des cellules de la levûre.

RECHERCHES SUR LES VINS;

Par M. E. DUCLAUX,
Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.

Troisième Mémoire. — SUR LA MATIÈRE COLORANTE DU VIN [1].

Les notions que possède actuellement la science sur la matière colorante du vin sont, malgré de nombreux travaux, assez confuses et assez contradictoires. Il suffira, pour justifier cette appréciation, d'un court résumé de ce ce que l'on sait sur ce point.

D'après Mulder [2] et Maumené [3], la matière colorante du vin, l'œnocyanine, bleue à l'état naturel, rougit comme celle du tournesol par l'action des acides. Insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, elle ne se dissout que dans l'alcool acidulé; elle se décompose par l'action des alcalis avec formation d'humus.

Batilliat [4] dit, au contraire, qu'elle est toujours rouge, et se compose de rosite et de pourprite. La rosite est un peu soluble dans l'eau acidulée; la pourprite ne l'est pas, ne se dissout que dans l'alcool, et encore ne faut-il pas qu'elle ait été trop longtemps desséchée au contact de l'air.

Pour M. Glénard [5], auquel est dû le travail le plus

---

(1) *Voir* le premier Mémoire, page 233; le deuxième Mémoire, page 289.

(2) *Chemie der Weines.*

(3) *Travail des vins;* 1858.

(4) *Traité sur les vins de France;* 1846.

(5) *Annales de Chimie et de Physique,* t. LIV; 1858.

consciencieux sur ce sujet, la matière colorante du vin a la formule $C^{20} H^{10} O^{10}$. Elle est un peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'eau acidulée, plus soluble encore dans l'alcool. Inaltérable à l'air et dans l'oxygène, même à l'état humide, elle brunit rapidement sous l'influence des alcalis avec absorption d'oxygène.

Enfin Neubauer [1], tout en se rapprochant des résultats qui précèdent, refuse, dans certains cas, à la matière colorante sa solubilité dans l'eau même acidulée.

Ce qu'il y a de plus naturel à conclure de ces résultats contradictoires, c'est que la matière colorante du vin est dans un état de transformation perpétuelle, sans qu'on sache, du reste, dans quelles conditions s'opèrent ses modifications. Ce dernier point étant le plus utile à éclaircir, pour la connaissance des phénomènes qui se produisent dans les vins avec le temps, je me suis surtout attaché à son étude, et je me suis par contre médiocrement intéressé à préparer de la matière colorante parfaitement pure, persuadé que ces mots *parfaitement pure* ne correspondaient jamais à un état chimique bien défini. Voici, brièvement résumés, les résultats auxquels je suis arrivé.

I. — *Préparation et propriétés de la matière colorante.*

On lave bien, mais sans froissement, et de préférence avec de l'eau chargée d'acide carbonique, des pellicules fraîches de raisins noirs, et, après les avoir égouttées, on les laisse pendant longtemps en contact avec de l'alcool à 80 degrés. On obtient ainsi une solution un peu acide, à peine colorée, qui renferme de la crème de tartre, un peu de la matière cireuse ou grasse qui recouvre la pellicule du grain, et qu'on pourrait à la rigueur éliminer d'avance par un lavage à l'éther, de la chlorophylle, et un peu de marga-

(1) *Annalen der Œnologie;* 1871.

rine. On distille l'alcool, on filtre lorsqu'il ne reste plus qu'une faible portion de liquide, et l'on obtient un liquide fortement coloré en rouge. Évaporé, ce liquide, très-peu acide, laisse un résidu visqueux, transparent sur une assez grande épaisseur, à consistance de résine ou de gelée de groseille un peu ferme, et qui est le premier état de la matière colorante.

On peut encore l'obtenir sous cet état en exposant quelques mois au soleil, dans une bonbonne de verre, du vin jeune et fortement coloré. On décante, on reprend immédiatement par l'alcool la matière déposée au contact des parois. Une portion, non dissoute, reste en suspension. On filtre, on distille l'alcool, qui est toujours un peu acide à cause d'un peu de bitartrate de potasse, et, lorsqu'il n'en reste presque plus, on fait arriver le liquide en mince filet dans une grande quantité d'eau. Une portion de la matière colorante se précipite; une autre portion reste en solution dans le liquide faiblement acide que l'on obtient ainsi. On évapore ce liquide après filtration, et l'on obtient la même matière gélatineuse, rouge, transparente, que j'ai mentionnée plus haut, et qui est de la matière colorante du raisin mélangée à un peu de crème de tartre, dont la séparation ne présente, du reste, pas grand intérêt.

Cette matière résineuse, transparente, à goût un peu amer, est soluble dans l'eau, même acide, et dans l'alcool; elle jouit des mêmes propriétés que la rosite de M. Batilliat; en outre, j'ai vu qu'elle réduisait le réactif de Fehling.

M. Batilliat a cependant eu tort d'en faire une variété particulière de matière colorante. Il suffit, en effet, de la chauffer quelque temps à 100 degrés pour lui faire perdre quelques-unes de ses propriétés. Elle ne se dissout plus aussi facilement dans l'eau, et y laisse nager des pellicules fortement colorées, analogues à celles qui existent quelquefois en suspension dans les vins. L'eau chaude la dissout

mieux que l'eau froide ; mais elle se précipite par refroidissement à l'état de globules très-ténus, semblables aux granulations que le microscope fait découvrir dans les dépôts de certains vins. En la chauffant pendant assez longtemps, on peut même lui faire perdre complétement son état gélatineux, et elle se présente alors sous la forme d'un enduit pelliculaire, brillant, qui occupe le fond de la capsule où s'est faite l'évaporation, et qui est d'un volume beaucoup plus faible, et d'un poids légèrement plus grand que celui de la matière de laquelle on est parti.

Cette transformation, qui s'opère facilement à la chaleur, se produit plus lentement avec le temps, et est favorisée par l'action de la lumière. Les liquides colorés avec cette matière gélatineuse ne tardent pas à former des dépôts en feuilles, adhérents aux parois, et à renfermer des pellicules nageant dans son intérieur. Si l'opération est faite en vase clos, on constate qu'il y a absorption d'oxygène, et formation d'acide carbonique.

Dans une expérience, 20 centimètres cubes de teinture aqueuse, renfermant environ 80 milligrammes de matière colorante, ont été exposés six mois au soleil, en présence de 35 centimètres cubes d'air. La décoloration a eu lieu, des pellicules se sont formées, et l'on a trouvé à l'air la composition suivante :

Acide carbonique.....	7,63
Oxygène............	3,05
Azote..............	89,32

Il y a donc eu $3^{cc},5$ d'oxygène absorbé, en dehors de celui qui a été transformé en acide carbonique.

La transition entre ces deux états est, on le voit, l'effet d'une oxydation, et la rosite s'est transformée en une matière nouvelle, commençant à jouir des propriétés que M. Batilliat attribue à la pourprite. Elle n'est plus que très légèrement soluble dans l'eau chaude, et pas du tout

dans l'eau froide; son véritable dissolvant est l'alcool, qui se colore à son contact d'une teinte pourpre magnifique. L'alcool, qui a dissous la prétendue rosite, est au contraire tout à fait incolore. L'action des acides ne différencie pas moins ces deux substances.

Si l'on ajoute quelques traces d'acide à la dissolution incolore de rosite, étendue d'un peu d'eau, elle se colore immédiatement en un beau rose; c'est ce qui a fait croire qu'à cet état la matière colorante était plus soluble dans l'eau et l'alcool acidulés que dans l'alcool ou l'eau ordinaires. S'il n'y a pas d'acide, la matière colorante se dissout; mais on ne la voit pas, et l'on peut admettre qu'elle est incolore par elle-même. Quelques gouttes d'acide acétique donnent à la liqueur une teinte rose vif très-belle.

Si, au contraire, on étend d'eau la dissolution alcoolique de la matière pourprée, elle ne se trouble pas, tant qu'elle reste absolument neutre, et l'on peut même obtenir par ce tour de main une solution de cette substance dans l'eau très-faiblement alcoolisée, solution qui ne se fait pas directement; mais, si à cette solution étendue on ajoute un acide, elle forme immédiatement un précipité floconneux qui s'assemble rapidement au fond du liquide, en laissant celui-ci tout à fait décoloré. La quantité d'acide nécessaire pour précipiter ainsi la matière colorante est d'autant moins considérable, toutes choses égales d'ailleurs, que le titre alcoolique de la liqueur est plus faible. Avec un alcool un peu concentré, l'acide ne précipite plus cet état transitoire de la matière colorante.

Sous cette forme, la rosite est devenue absolument identique à la portion de matière colorante qui l'accompagnait pendant sa préparation, et que nous avons séparée en recevant le liquide alcoolique, qui les tenait toutes deux en solution, en mince filet dans un grand volume d'eau. Celle-ci étant un peu acide, la rosite est restée en solution; la

pourprite ou rosite oxydée s'est précipitée, et l'on peut en obtenir ainsi de grandes quantités à un état de pureté assez grand. On la lave sur le filtre, on la recueille et on la dessèche.

C'est alors une substance tout à fait pareille à celle qu'a étudiée M. Glénard. Elle est dure et cohérente, à reflet métallique, très-peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, ayant conservé de son premier état la propriété de réduire le réactif de Fehling, et il ne faudrait pas attribuer cette dernière action à du tannin du vin que le procédé de préparation aurait laissé mélangé à la matière colorante. En effet, celle-ci, précipitée de sa solution par quelques gouttes d'acide sulfurique, filtrée, puis redissoute, réduit le réactif de Fehling, tandis que le liquide a perdu cette propriété.

Cette substance ne conserve pas longtemps l'état sous lequel nous venons de l'observer. Abandonnée en effet à elle-même, même à sec, elle devient de moins en moins soluble dans l'alcool, et finit par ne plus l'être du tout. Cette transformation se produit plus facilement en présence des acides, et si, après avoir précipité la matière par l'acide sulfurique, on la maintient quelque temps à l'ébullition en présence de cet acide, on trouvera qu'une partie plus ou moins grande du dépôt, ou même la totalité, est devenue insoluble dans l'alcool.

Ce phénomène semble d'ailleurs se produire indépendamment de l'action de l'oxygène, et je n'ai jamais pu saisir de preuves d'absorption de ce gaz pendant la transformation; mais, comme un fait négatif n'est jamais probant, il y aurait incertitude sur ce point, s'il n'y avait un moyen simple de repasser directement de la matière insoluble dans l'alcool à la matière soluble.

On y arrive facilement par l'action de la potasse caustique. On sait depuis longtemps que, sous l'action des alcalis, la matière colorante des vins devient verte, puis qu'elle

se détruit; mais il y a un terme intermédiaire qui n'a pas encore, à ma connaissance, été remarqué.

Or si, prenant un peu de la matière colorante devenue insoluble dans l'alcool, ou bien, ce qui revient au même, celle qui ne s'est pas dissoute dans ce liquide dans le traitement du dépôt laissé par un vin exposé au soleil sur les parois du vase qui le renferme, on la pulvérise, et qu'après l'avoir laissée s'humecter dans l'eau on y ajoute un petit fragment de potasse caustique, on voit la liqueur verdir d'abord. En chauffant légèrement, la teinte verte disparaît à son tour, et est remplacée par une teinte rouge brun tout à fait voisine de celle de la pourprite dans l'alcool, si la pourprite était vieille. La teinte est un peu moins violette que celle de la pourprite jeune et fraîche.

La dissolution alcaline, saturée peu à peu par un acide quelconque, laisse déposer un précipité grumeleux qui laisse le liquide presque complétement décoloré. Ce précipité est de la matière colorante, dans un état semi-gélatineux, remontée d'un cran, si l'on veut me permettre cette expression, dans l'échelle des transformations chimiques que nous lui avons vu subir. Celle qui était insoluble dans l'alcool y est devenue soluble, celle qui était soluble dans l'alcool est devenue soluble dans l'eau, et si l'on est parti de la matière colorante fraîchement tirée des pellicules, surtout si l'on a eu soin de faire le traitement par la potasse à l'abri de l'air, la couleur que l'on obtient, en traitant par un acide la solution alcaline, est presque identique à la couleur primitive, et s'en distingue à peine.

Il faut donc admettre que le passage de l'état soluble à l'état insoluble dans l'alcool n'est pas dû à une oxydation, puisque le retour inverse peut se faire si facilement, et par une action qui n'est pas désoxydante. L'insolubilité dans l'alcool est due à une augmentation dans la cohérence, à un phénomène d'isomérie, d'agencement moléculaire. Nous avons constaté une action analogue quand nous avons vu

tout à l'heure une matière colorante insoluble dans l'alcool étendu, quand on la met directement en contact avec ce liquide, y rester en solution quand on part d'alcool concentré que l'on étend ensuite d'eau.

Toutefois il ne faut pas laisser trop longtemps la matière colorante en contact avec l'alcali. Elle absorbe, en effet, l'oxygène de l'air, comme l'a vu M. Glénard, et avec une telle puissance, qu'elle peut remplacer dans les analyses le pyrogallate de potasse. Elle se brûle alors et disparaît en tant que matière colorante, en laissant un liquide légèrement coloré en jaune.

L'étude au spectroscope fournit un moyen de pénétrer plus avant dans la connaissance de ces curieux phénomènes, et voici ce qu'on observe quand on examine dans cet instrument la matière colorante retirée des pellicules par l'action de l'alcool.

La solution alcoolique, lorsqu'elle n'est pas acide, est, comme je l'ai dit tout à l'heure, incolore ou légèrement colorée en bleu violacé. Étudiée au spectroscope sous une épaisseur d'environ 1 centimètre, que je prendrai comme épaisseur moyenne dans tout ce qui va suivre, elle présente au spectroscope une légère bande d'absorption, courant depuis la raie D jusqu'aux environs de la raie E. Le rouge extrême et une portion du violet extrême sont aussi légèrement absorbés, le rouge jusqu'au voisinage de B, le violet à partir de la raie H.

En ajoutant quelques gouttes d'acide, la bande d'absorption centrale et celle du violet s'accusent et empiètent davantage sur le spectre. Celle du rouge extrême s'accuse sans grandir, et laisse entre elle et la bande centrale une plage rouge, s'avançant plus ou moins dans le jaune, suivant la concentration de la liqueur. En étendant d'eau, la bande d'absorption du milieu persiste longtemps, en s'effaçant pourtant peu à peu, et lorsqu'elle n'existe plus le spectre tout entier est visible.

La matière colorante des divers vins paraît du reste être identique. J'ai examiné sous ce point de vue une gamme de vins naturels, au nombre de vingt-cinq, préparés dans les mêmes conditions, et présentant toutes les nuances de rouge, depuis la couleur presque noire du Melascone noir jusqu'aux teintes presque dorées du Tokay ou du Malvoisie ; et j'ai pu reproduire toutes les nuances et obtenir le même résultat au spectroscope, en étendant d'une quantité suffisante d'eau les vins plus foncés en couleur que celui que j'étudiais, à la condition d'augmenter lorsque cela était nécessaire la quantité d'acide.

La teinte de la matière colorante n'est pas en outre la même avec des acides divers, employés en même quantité.

L'acide acétique, l'acide malique donnent des couleurs moins belles, moins franches, moins intenses que l'acide tartrique, ou, ce qui revient à très-peu près au même, que l'acide sulfurique.

Ajoutons maintenant quelques gouttes de potasse à une dissolution de matière colorante, ne laissant passer, comme nous venons de le voir, que le rouge et le bleu, et ayons soin d'en mettre assez peu pour qu'il n'y ait pas précipitation, et qu'il se produise simplement une teinte verte. Nous trouverons au spectroscope l'effet remarquable suivant : ce qui était obscur tout à l'heure est lumineux maintenant, et inversement.

Le rouge extrême jusqu'en B s'est un peu éclairé ; il y a encore entre B et C une plage rouge foncé, mais à partir de C, sur tout le reste du rouge et jusque dans le vert, existe une bande noire. Le vert et le bleu apparaissent avec tout leur éclat jusqu'au delà de F. L'indigo et le violet sont tout à fait absorbés. En somme, pour la partie centrale du spectre, il y a renversement complet dans les effets produits, absolument comme si les molécules de la matière colorante, en vertu d'un nouvel arrangement,

absorbaient les couleurs qu'elles réfléchissaient naguère, et réfléchissaient celles qu'elles absorbaient.

Cet état de la dissolution est, en effet, transitoire, et peu à peu, sous l'influence du temps, plus rapidement si l'on fait intervenir la chaleur, la liqueur vire au rouge brun. Si on la soumet au spectroscope, on constate qu'elle ne laisse de nouveau passer que le rouge. Il semble donc qu'on soit revenu à la matière initiale qui, pour une épaisseur un peu forte, produit le même effet ; mais voici où les différences s'introduisent : c'est que, si l'on étend d'eau la solution alcaline rouge brun, elle passe peu à peu au jaune, et qu'au spectroscope l'affusion de l'eau fait que le spectre se découvre de plus en plus, et régulièrement, sans production de la bande d'absorption que nous avons vue persister presque jusqu'à décoloration complète dans le vert, quand on opère avec la matière colorante fraîche en solution acide.

Cependant, dans cette solution alcaline, la matière colorante n'a pas disparu ; si l'on ajoute en effet un acide, on la voit revenir avec toutes ses propriétés, et en particulier celle de donner une bande d'absorption dans le vert.

Mais il faut pour cela, comme nous l'avons vu plus haut, ne pas laisser trop longtemps la solution alcaline abandonnée à elle-même. Étudiée dans ces conditions et sous même épaisseur au spectroscope, la matière colorante disparaît peu à peu, et l'on voit, au fur et à mesure de sa destruction, apparaître des portions de plus en plus étendues du spectre, qui se découvre régulièrement comme par la suppression d'un écran.

Les teintes que prend la matière colorante, à mesure que son oxydation s'avance, sont tout à fait identiques, qu'on les envisage dans les solutions acides ou alcalines, ou dans les vins vieux. Jaune sous une faible épaisseur, elle prend un œil tout à fait rouge sous une épaisseur un peu plus grande, et ne laisse alors passer au spectre qu'une

plage rouge voisine de la raie B. Si l'épaisseur diminue, le spectre se découvre, mais, comme nous l'avons vu tout à l'heure, régulièrement, sans laisser en arrière aucune bande d'absorption, comme cela aurait lieu si le vin soumis à l'expérience était un vin jeune.

En résumé, le spectroscope nous conduit encore à l'idée d'une transformation continue dans la matière colorante, en nous permettant pourtant d'y constater deux états principaux, l'un correspondant à la rosite et caractérisé par la bande d'absorption de D à F, l'autre appartenant à la matière colorante oxydée, jusqu'à sa complète séparation, et dans lequel il semble n'y avoir d'action spéciale sur aucune partie du spectre.

II. — *Conséquences.*

Nous pouvons partir maintenant de ce que nous savons pour expliquer les phénomènes qui se produisent dans un vin, relativement à sa matière colorante. La coloration du vin une fois produite (non pas tant parce que l'alcool est seul capable de dissoudre la matière colorante que parce que la pellicule cède cette matière seulement au moment où le moût, ayant commencé à fermenter, a un pouvoir endosmotique qu'il n'avait pas avant), la matière colorante, soluble dans l'eau alcoolisée et acidulée, reste inaltérée tant que l'acide carbonique qui se dégage la préserve du contact de l'air. Aussitôt qu'elle peut avoir le contact de l'oxygène, la matière colorante l'absorbe et passe de l'état gélatineux à l'état où elle est précipitable par les acides. Si la proportion d'alcool et d'acide est convenable, il se peut que rien ne se produise, et le vin peut parfaitement renfermer de la matière colorante oxydée sans que celle-ci se dépose sous forme de feuillets. Ce dépôt est donc consécutif à l'action de l'air et non pas corrélatif à cette action, ainsi qu'on le croit, et il n'en est pas la consé-

quence. Il est vrai pourtant qu'il la suit d'ordinaire et que, l'oxydation une fois faite, tout ce qui ne peut rester en solution acide, au delà de la limite que comportent la quantité d'alcool et la quantité d'acide, se précipite lentement si l'arrivée de l'air est difficile, rapidement si l'afflux d'air est suffisant. Dans ce cas, le dépôt est volumineux et grumeleux; mais il ne tarde pas à se contracter, à prendre plus de cohésion, par un phénomène tout à fait analogue à celui que présente la gomme précipitée par l'alcool, qui, volumineuse au début, finit par n'avoir plus qu'un volume très-faible. Des pellicules et des dépôts adhérents se forment donc; peu à peu la portion de matière colorante restée dans le vin passe à son tour, même en dehors de l'intervention de l'oxygène, par la même série de transformations, qui finissent par l'empêcher de rester en solution. On ne trouve plus alors dans le vin qu'une petite quantité de matière colorante oxydée et passée à l'état jaune.

Un grand nombre de faits observés par la pratique, et qu'il serait trop long d'énumérer, trouvent leur explication dans les résultats précédents. Je citerai seulement celui-ci : Petiot, l'auteur de la pratique qui consiste à ajouter de l'eau sucrée au marc après le premier tirage du vin, de façon à obtenir par la fermentation un vin de deuxième cuvée, a remarqué, et de nombreux observateurs l'ont fait après lui, que le vin de cette deuxième cuvée était plus foncé en couleur que le vin de la première. Ce fait est difficilement explicable si l'on admet que c'est l'alcool seul qui dissout la matière colorante; on ne voit pas comment il trouve moyen d'en dissoudre davantage la seconde fois que la première. Si l'on songe, au contraire, à la solubilité de la matière colorante non oxydée dans l'eau, tout s'explique sans difficulté. L'eau qu'on ajoute arrivant au contact des cellules des pellicules, gonflées d'un liquide qui est devenu alcoolique par la première fermentation, les rompt, ou force au moins le liquide contenu à exsuder et la matière colorante à se répandre dans le liquide en plus

grande abondance que si ce liquide était alcoolique : de là l'augmentation dans la richesse en matière colorante.

Il nous est non moins facile maintenant d'expliquer les contradictions existant entre tous les travaux sur la matière colorante des vins. Entre la substance rouge brunâtre, pulvérulente ou en rognons à cassure conchoïdale, insoluble dans l'alcool, qui semble être le dernier terme de transformation lorsque l'oxygène de l'air n'intervient pas, et la matière presque incolore, transparente et gélatineuse que l'alcool dissout dans les pellicules, il y a tous les états possibles, et chacun des auteurs qui ont écrit sur ce sujet en a envisagé pour ainsi dire un particulier. Nous avons déjà vu quelques-uns d'entre eux se laisser tromper par l'absence de coloration de la solution alcoolique, croire qu'ils n'avaient rien dissous parce qu'ils ne voyaient rien, et recommander l'emploi de l'alcool acidulé. Tel est Mulder, dont les travaux sur la matière colorante du vin sont tellement confus et tellement mal faits, qu'on a peine à comprendre la réputation dont ils ont longtemps joui, et dont ils jouissent encore.

J'ai essayé d'isoler la matière colorante du vin par le procédé indiqué successivement par Mulder et Fauré, c'est-à-dire en précipitant du vin par le sous-acétate de plomb, et en lavant le précipité sur filtre jusqu'à ce que l'eau passe incolore. Les premières eaux de lavage sont en effet acides et colorées ; mais, lorsqu'elles deviennent incolores, cela ne prouve pas qu'elles ne dissolvent plus de matière colorante : seulement celle-ci, se trouvant dans un liquide neutre, ne lui donne qu'une teinte gris de lin qui passe au rouge par l'action des acides, et cet entraînement de la matière colorante par l'eau peut durer longtemps. Dans une expérience, j'ai fait passer sur 46 grammes de précipité humide, représentant environ 6 grammes à l'état sec, plus de 1500 centimètres cubes d'eau sans que les dernières portions se montrent moins colorées que les premières, lorsqu'on les traite par un acide.

Je m'arrête alors, de peur d'enlever toute la matière colorante, et je décompose, suivant la recommandation de Mulder, le précipité par de l'acide sulfhydrique après l'avoir mis en suspension dans l'eau. Le sulfure lavé donne des liquides colorés et acides d'abord, incolores ensuite même en présence des acides. Le sulfure ne cède donc plus de matière colorante à l'eau. Il n'en cède pas davantage à l'alcool; mais l'alcool acidulé par un acide quelconque s'y teint en rouge magnifique. Mulder en conclut que la matière colorante n'est soluble que dans l'alcool acidulé.

Il n'en est pourtant rien. Si, en effet, on traite le sulfure par de l'alcool avec 10 pour 100 d'acide acétique cristallisable, on obtient d'abord des liquides colorés, puis plus rien. Le sulfure n'est pourtant pas alors épuisé, car il cède de nouvelle couleur à l'alcool à 30 pour 100 d'acide acétique. D'un autre côté, on ne peut pas dire que la matière colorante que l'on retire ainsi était insoluble dans l'alcool à 10 pour 100, puisque cet alcool en a dissous de tout à fait identique. Il s'est donc produit là un phénomène d'adhésion moléculaire, et ce sulfure est en quelque sorte teint de la matière colorante qu'il ne cédait pas plus à l'eau ordinaire qu'à l'alcool ordinaire, mais qu'il cède à l'alcool ou à l'eau acidulée, plus facilement même à cette dernière; car celui qui ne colore pas l'alcool à 30 pour 100 d'acide acétique colore fortement l'eau au même titre acide.

De plus, tous les liquides colorés qu'on obtient renferment un sel de plomb, ainsi que le fait remarquer Nessler. En les évaporant, il se forme sur les parois de la capsule, par l'évaporation de l'acide acétique en excès, une laque bleue, soluble en rouge dans les acides. C'est évidemment cette laque bleue qui est l'œnocyanine de Mulder et Maumené. Elle reste bleue, en effet, dans l'alcool acidulé par quelques gouttes d'acide acétique, et passe au rouge si l'on en ajoute davantage. C'est aussi à cette laque bleue qu'il faut attribuer le phénomène suivant, signalé par M. Juette, qui peut devenir quelquefois d'un grand secours dans une

expertise légale. Quand on a évaporé dans une capsule un vin naturel, et qu'on amène au contact du dépôt rouge des parois une gouttelette d'acétate de plomb en solution, le centre de la tache reste rouge pendant que les bords se colorent en bleu.

Il faut donc rayer de la science l'œnocyanine de Mulder, en même temps que la rosite et la pourprite de Batilliat.

III. — *Recherche des matières colorantes étrangères aux vins.*

La question de l'addition de matières colorantes étrangères au vin, soit pour en foncer la teinte, soit pour y déguiser des additions d'eau parfois considérables, doit être tout naturellement rapprochée de cette question : quelle est l'utilité, le rôle dans un vin de la matière colorante qu'il renferme ?

C'est un sujet qui n'a pas encore été abordé et qui mériterait de l'être. On sait vaguement que les vins blancs sont en général plus excitants, qu'ils agissent davantage sur le système nerveux que les vins rouges ; mais le mode de préparation de ces vins et la nature des raisins dont ils proviennent sont en général trop différents pour permettre une comparaison précise. Neubauer [1], après avoir préparé avec les mêmes raisins du vin rouge et du vin blanc, les trouve très-différents l'un de l'autre, et s'il attribue une partie du goût particulier au vin rouge à sa matière colorante, il en voit surtout l'origine dans le tannin qu'il renferme aussi. Je crois que le tannin est pour peu, la matière colorante pour beaucoup, dans ces différences. Si l'on prépare, comme je l'ai fait avec les mêmes raisins, quatre échantillons de vin, deux fermentés avec la grappe et les pepins, mais l'un avec, et l'autre sans les pellicules, deux autres lots sans grappes ni pepins, mais en-

---

(1) *Annalen der Œnologie;* 1871.

core l'un avec, l'autre sans pellicules, on constate que l'impression produite sur le goût par les deux sortes de vins blancs ainsi obtenus est moins différente que celle d'un quelconque des vins blancs et du vin rouge correspondant. Celle des vins non colorés est plus vive, plus franche, plus excitante, plus sensible à l'arrière-gorge, tandis que les vins rouges, plus pleins, agissent surtout sur l'extrémité de la langue. Pour dire en quoi ces propriétés sont liées à celles de la matière colorante, il faudrait un travail spécial ; mais, quelle que soit l'explication du fait, il n'est pas douteux, et la matière colorante jouant un rôle actif dans le goût du vin ne pourra, on le prévoit, être impunément ajoutée à un liquide qui n'en renfermerait pas.

Ces additions sont pourtant très-fréquentes, et ne cherchent nullement à se dissimuler. La vente ouverte des couleurs pour le vin est tolérée, si non autorisée, et l'on en a fait cette année (1873) une très-grande consommation. J'ai cru qu'il était utile d'étudier celles qui étaient le plus généralement usitées, dans le but de trouver dans la connaissance de leurs propriétés un moyen d'en découvrir les additions frauduleuses.

J'ai étudié d'abord la mauve ([1]). Elle contient une matière colorante très-voisine de celle du vin, soluble aussi dans l'eau et l'alcool, très-pâle lorsqu'elle est neutre, rougissant sous l'influence des acides, et présentant, lorsqu'elle est fraîche, le même aspect gélatineux que celle du vin. Elle n'en diffère que parce que les progrès de l'oxydation, au lieu de la rendre insoluble dans l'alcool concentré, et à plus forte raison dans l'eau, la rendent au contraire de plus en plus soluble dans ce dernier liquide. Cet état transitoire ne dure du reste pas longtemps, et sa dissolution dans l'eau, chauffée quelque temps, ne tarde pas à déposer la matière colorante sous forme de granulations accolées.

([1]) C'est sous ce nom qu'on désigne dans le commerce des vins la variété presque noire de la fleur de l'*Althæa rosea* ou rose trémière.

Dans cet état nouveau, comme la matière colorante du vin devenue insoluble dans l'alcool, celle de la mauve est attaquable par la potasse, qui la verdit d'abord et la rougit ensuite. Précipitée de cette solution par l'action d'un acide, elle a repris sa propriété d'être soluble dans l'alcool.

Au spectroscope, même aspect que celle du vin; mais si l'on expose au Soleil, après avoir saturé la plus grande partie de l'acide, un vin pur et un vin coloré avec la mauve, on constate que celui-ci est beaucoup moins solide et se décolore plus rapidement que l'autre par oxydation. Il peut même se produire un phénomène d'entraînement comme ceux que nous allons étudier tout à l'heure, et la matière colorante de la mauve en disparaissant fait disparaître avec elle la matière colorante du vin.

Mais la meilleure manière de découvrir la falsification par la teinture de mauve consiste à profiter de ce que, sous l'influence de la chaleur, elle se transforme plus facilement que celle du vin et acquiert alors la propriété de devenir soluble dans l'eau, tandis que celle du vin devient insoluble dans ce liquide. On évapore lentement, à consistance de sirop, le vin suspect et un volume égal d'un vin pur, de même teinte à peu près. On ajoute au résidu un peu d'eau d'abord, de l'alcool ensuite peu à peu, de façon à éviter la précipitation de la gomme et d'autres matières en masses trop volumineuses; on jette sur un filtre et on lave à l'alcool. Quand celui-ci a cessé de passer coloré, on ajoute de l'eau. Si le vin est pur, toute la portion de sa matière colorante insoluble dans l'alcool est aussi insoluble dans l'eau, et celle-ci ne dissout que des matières qui lui donnent la couleur d'un vin blanc ou plutôt des bières brunes. Si, au contraire, le vin est mélangé de teinture de mauves, le liquide de lavage est plus ou moins coloré en rouge et la matière qu'il entraîne, examinée au spectroscope, donne l'aspect que nous avons décrit plus haut.

Deux autres substances sont encore fréquemment em-

ployées à la coloration artificielle des vins : ce sont le *Phytolacca decandra*, ou raisin d'Amérique, dont les baies renferment une matière colorante d'un beau rouge, et la cochenille.

Le *Phytolacca* donne au vin un œil violet caractéristique. La couleur qu'il fournit n'a pas au spectroscope le même aspect que celle du vin. A égalité de teinte générale, elle absorbe beaucoup moins les rayons violets et empiète beaucoup plus sur le jaune, mais ce qu'elle a de remarquable, c'est son instabilité. Il suffit qu'elle reste exposée pendant quelque temps à l'air pour disparaître. A chaud, sa décoloration est immédiate. Elle jaunit de suite par la potasse [1], et, si le contact de l'alcali dure quelques secondes, elle se détruit de façon à ne pouvoir reparaître par l'action d'un acide, tandis que celle du vin peut, dans les mêmes conditions, et si l'on évite l'accès de l'air, reparaître avec tout son éclat.

Les acides lui communiquent de la stabilité; mais si on la fait bouillir avec quelques gouttes d'acide sulfurique, elle laisse déposer un précipité rouge brun, nageant au milieu d'un liquide presque incolore. Ce liquide réduit le réactif de Fehling; le précipité, remis en solution dans la potasse, ne présente pas cette propriété, le liquide coloré initial non plus. La matière colorante est donc une glucoside que les acides dédoublent très-facilement, et son instabilité est sans doute en relation avec cette propriété.

Quoi qu'il en soit, il est facile de mettre en évidence sa

---

[1] L'eau de chaux la jaunit aussi, et la couleur persiste si l'on étend d'eau distillée, tandis qu'elle devient pourpre si l'on étend d'eau ordinaire, renfermant seulement des traces de bicarbonates. La teinture fraîche de *Phytolacca* peut donc devenir un réactif très-sensible de ces composés. Braconnot (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXII, p. 83) avait observé ces phénomènes; mais il donne du passage au pourpre de la dissolution alcaline une explication inadmissible, en supposant un affaiblissement de l'action de l'eau de chaux produit par la dilution de la liqueur.

présence dans un vin. Il suffit, après avoir saturé celui-ci aux $\frac{4}{5}$ avec de l'eau de chaux ou de la potasse, de le laisser à l'air ou de le chauffer quelques heures en vase clos pour constater sa décoloration, plus rapide que celle d'un vin naturel. Un traitement par la potasse suivi d'une saturation par un acide fait disparaître en outre la couleur sans retour. Le procédé que nous allons indiquer pour découvrir la cochenille dans un vin peut d'ailleurs servir aussi à démontrer la présence du *Phytolacca*.

La cochenille est communément employée pour relever la couleur d'un vin dans les années de maturité incomplète, ou pour couvrir une addition d'eau. Elle donne au vin une belle couleur, un peu plus violette qu'il ne faudrait, mais d'une quantité imperceptible.

Mais, au spectroscope, tout change. Lorsque la teinte est un peu foncée, l'aspect que donne la cochenille est, à très-peu près, le même que celui du vin. Si l'on étend d'eau, on observe bientôt, au fur et à mesure que le spectre la découvre, la formation de trois bandes d'absorption, l'une entre D et E, l'autre embrassant l'intervalle entre E et *b* et un certain espace de l'autre côté de E, la troisième confinant à la raie F; celle-ci est plus faible que les autres. Ces bandes apparaissent encore, mais plus faiblement, quand la cochenille est mélangée à la matière colorante du vin, et il suffirait à la rigueur, pour déceler le mélange, d'examiner comparativement au spectroscope les effets de la dilution sur un vin suspect et sur un vin naturel de même teinte initiale; mais la visibilité des bandes d'absorption peut être augmentée par la remarque suivante.

La matière colorante de la cochenille, ainsi que l'a remarqué M. Glénard, et que cela résulte du reste de son mode de préparation, ne subit aucune variation sous l'action des alcalis, et, traitée par la potasse, conserve à l'œil et au spectroscope le même aspect et les mêmes propriétés. Il suffit donc de rendre le vin suspect un peu alcalin pour atteindre la matière colorante naturelle seule. Celle-ci

laisse alors, comme nous l'avons vu, une plage lumineuse dans le spectre, précisément aux points où doivent apparaître, s'il y en a, les bandes de la couleur de la cochenille, et l'observation en devient facile. On voit en outre que le vin, lorsqu'il est ainsi additionné, ne change pas franchement de couleur par l'action des alcalis, et prend une teinte violet sale très-caractéristique.

Toutefois, il faut se hâter de faire l'expérience, car, au contact de la potasse, la matière colorante de la cochenille se détruit avec rapidité, soit par oxydation, soit, ce qui est plus probable, par suite d'un dédoublement. Elle est aussi facilement attaquable par les acides, et l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu la décompose comme celle du *Phytolacca*. Il s'en sépare encore, outre de l'acide carminique, un glucose que MM. Hlasiwetz et Grabowski ([1]) ont appris à isoler. Il existe donc ici un nouvel exemple de relation entre l'instabilité d'une matière colorante et sa facile décomposition par les acides.

Mais les deux dernières couleurs que nous venons d'étudier sont surtout intéressantes quand on les envisage sous le rapport de la décoloration facile qu'elles peuvent subir, en présence de quelques corps réducteurs, tels que l'hydrogène naissant ou l'hydrosulfite de soude.

Mis au contact de la grenaille de zinc, le vin naturel se décolore, et suivant le temps de la réaction, la quantité d'acide ou de matière colorante, celle-ci est plus ou moins complétement détruite. Exposé ensuite à l'air, le vin se trouble, donne un dépôt cristallin de bitartrate de zinc, et peut quelquefois se recolorer faiblement si l'on ajoute quelques gouttes d'un acide ou de la crème de tartre. Dans tous les cas, sa décoloration complète est longue, et sa couleur très-résistante.

Il n'en est plus de même de celle de la cochenille ou du

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 329.

Phytolacca. Quelques minutes suffisent, non pas à la détruire, mais au moins à la masquer et à rendre le liquide incolore. Celle de la mauve résiste plus longtemps, moins pourtant que celle du vin.

Ce qui est curieux, c'est que, dans le cas où l'on opère sur un vin naturel teinté avec de la cochenille ou du *Phytolacca*, ces deux matières colorantes, en contact avec le zinc, entraînent dans leur disparition rapide la matière colorante du vin. Additionné de $\frac{1}{10}$ en volume de teinture de *Phytolacca* ou de cochenille de même teinte que la sienne, un vin se décolore deux fois plus vite qu'à l'état naturel. Avec $\frac{1}{5}$, il se décolore dix fois plus vite; l'effet de la mauve est moins prompt. Il se manifeste mieux sous l'action du soleil, et alors un vin additionné de teinture de mauve se décolore plus vite que du vin pur.

Je n'ai pas l'intention d'aborder l'étude, au point de vue théorique, de ces effets curieux; je me borne à en tirer un moyen de mettre en évidence la présence de matières colorantes étrangères au vin, et voici quel est celui que j'emploie.

Je prends deux poids égaux de zinc en fine grenaille, en me servant de préférence de zinc qui a déjà servi ou qu'on a laissé assez longtemps en contact avec le vin. Il est d'autant meilleur et plus décolorant qu'il a servi un plus grand nombre de fois aux mêmes usages. J'introduis ces deux poids égaux dans deux tubes étroits, de façon qu'ils y forment une couche de 1 centimètre de hauteur environ. J'ajoute dans l'un le vin suspect, dans l'autre un vin naturel de même teinte, et j'additionne de 15 gouttes d'acide sulfurique concentré. Si le dégagement cesse avant que la décoloration se soit produite, on ajoute de nouvel acide, mais la quantité ci-dessus est en général suffisante, et quand le zinc est vieux, une demi-heure suffit à la décoloration de l'échantillon mélangé de matière colorante étrangère.

SUR LES LACS AMERS DE L'ISTHME DE SUEZ;

PAR M. FERDINAND DE LESSEPS.

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un échantillon du banc de sel existant dans les lacs amers, et je désire l'entretenir des hypothèses faites sur le mode probable de sa formation, qui date de plusieurs siècles, si ce n'est de plusieurs milliers d'années. Je donnerai en même temps lecture des calculs et des observations faits par les Ingénieurs du Canal de Suez sur le régime actuel de ses eaux, sur l'évaporation dans les lacs amers, ainsi que des résultats de l'analyse de ces mêmes eaux, qui a été faite par les savants Ingénieurs du laboratoire de l'École des Ponts et Chaussées.

Je n'ai pas besoin de vous dire que nous avons fait enlever le bloc qui est sous vos yeux avant l'introduction des eaux dans le bassin des lacs amers.

Il paraît à peu près démontré, d'après la lecture des auteurs anciens, qu'à l'époque où les Israëlites quittèrent l'Égypte, sous la conduite de Moïse, la mer Rouge faisait sentir ses marées au moins jusqu'au pied du Sérapéum, dans les environs du lac Timsah.

Dans l'intervalle d'environ quatorze siècles, séparant ce fait historique du règne de Nécos, fils de Psamméticus, qui fit commencer le canal dit *des Pharaons*, le sol de l'isthme avait subi des modifications importantes, il s'était sensiblement exhaussé, puisque la mer Rouge se trouvait rejetée au delà du seuil de Chalouf.

On peut conclure de la citation suivante de Nieburh, voyageur danois qui, en 1761, explora l'Arabie, que ce phénomène n'avait pas été limité à l'isthme de Suez :

« Le rivage de la mer, dit Nieburh, a changé ici comme partout ailleurs. On rencontre sur toute la côte d'Arabie

des indices que l'eau s'est retirée : par exemple *Muza*, que tous les anciens auteurs disent être un port de l'Arabie Heureuse, est actuellement à quelques lieues loin de la mer. On voit, près de Loheia et de Djedda, de grandes collines remplies de corail et de coquilles de la même espèce que celles que l'on trouve vivantes dans le golfe d'Arabie. Il y a près de Suez des pétrifications de toutes ces choses. Je vis à trois quarts de lieue vers l'ouest de la ville un amas de coquillages vivant sur un rocher qui n'était couvert d'eau que par la marée, et de semblables coquilles vides sur un autre rocher du rivage trop haut pour que la marée y pût atteindre. Il y a donc quelques milliers d'années que le golfe Arabique était plus large et s'étendait vers le nord, sur tout le bras de Suez, car le rivage de cette extrémité du golfe est très-bas. » (Citation extraite du travail de M. Ch. Laurent : *Essai géologique sur les terrains de l'isthme de Suez*.)

La mer Rouge ne recevant pas d'alluvions comme l'Adriatique ou la Méditerranée, on ne peut attribuer le retrait de ses eaux sur ses rives qu'au soulèvement du continent. La coïncidence parfaite de son niveau moyen avec celui de la Méditerranée, coïncidence bien démontrée aujourd'hui, interdit toute autre hypothèse, par exemple celle d'un abaissement du plan d'eau de la mer Rouge.

Des faits matériels prouvent, en outre, que ce soulèvement lent s'est continué depuis notre ère, et que le sol de l'isthme était, au temps des Ptolémées, notablement plus bas que de nos jours.

Voici d'abord les témoignages très-précis des auteurs anciens :

« On a fait un Canal de communication qui va du golfe Pélusiaque dans la mer Rouge. Nécos, fils de Psamméticus, l'a commencé. Darius, roi de Perse, en continua le travail; mais il l'interrompit ensuite, sur l'avis de quelques Ingénieurs qui lui dirent qu'en ouvrant les terres il inonderait

l'Égypte, qu'ils avaient trouvée plus basse que la mer Rouge.

» Ptolémée II ne laissa pas que d'achever l'entreprise; mais il fit mettre dans l'endroit favorable du Canal des barrières ou des écluses très-ingénieusement construites que l'on ouvre quand on veut passer, et que l'on referme ensuite très-promptement. C'est pour cela que cette partie du Canal qui se jette à la mer, à l'endroit où est bâtie la ville d'Arsinoë, prend le nom de *fleuve de Ptolémée.* » (DIODORE de Sicile, liv. I, § 1.)

Strabon, parlant du même Canal et des lacs amers, dit :

« Ce Canal se jette dans la mer Rouge au golfe Arabique, à Arsinoë, et coule à travers ces lacs dont les eaux, qui étaient amères, sont devenues douces par la communication du fleuve au Canal. Aujourd'hui, ces lacs produisent de bons poissons et abondent en oiseaux aquatiques.

» Le Canal fut d'abord creusé par Sésostris avant la guerre de Troie. Quelques auteurs pensent qu'il fut seulement commencé par Psamméticus fils, la mort l'ayant surpris; qu'ensuite Darius le continua, et que ce prince abandonna ce travail, presque achevé, parce qu'on lui avait persuadé, à tort, que la mer Rouge était plus élevée que l'Égypte, et que, en conséquence, si l'on venait à couper l'isthme, la mer couvrirait ce pays. Les Ptolémées, qui le firent couper, firent construire une *euripe* (barrière fermée) qui permettait une navigation facile du Canal intérieur dans la mer, et de la mer dans le Canal. »

Enfin Pline dit, entre autres choses sur le même sujet :

« Ptolémée II fit creuser ce Canal en lui donnant 100 pieds au moins de largeur, 30 de profondeur et 37,500 pas (XXXVII. MP. IↃ.) de longueur, jusqu'aux sources amères, où l'on s'arrêta par la crainte d'inonder le pays, la mer Rouge ayant été trouvée en cet endroit supérieure de 3 coudées au sol de l'Égypte. Quelques auteurs en

donnent une autre raison : suivant eux, on craignit de gâter par cette communication les eaux du Nil, fleuve qui, seul en Egypte, donne des eaux potables (PLINE, liv. VI, chap. 29.)

Il nous paraît résulter de ces citations que la difficulté à laquelle se heurtaient les Ingénieurs d'alors était d'accommoder la navigation d'un Canal d'une section relativement restreinte au régime des marées de la mer Rouge. Les barrières ou *euripes* construites sous Ptolémée Philadelphe, sortes d'écluses qui retenaient probablement les eaux de la mer à marée haute, et celles du Canal à marée basse, furent la solution du problème, et la navigation put s'effectuer dans les deux sens.

Or ce Canal, encore parfaitement conservé sur certains points dans l'état où il fonctionnait au VIIIe siècle de notre ère, a cédé son lit sur environ 4 kilomètres, près de Chalouf, au Canal d'eau douce qui débouche au-dessus du niveau moyen de la mer Rouge avec une écluse de 3 mètres *de chute*.

Ce fait nous paraît prouver d'une façon irrécusable que le niveau moyen de la mer Rouge était, il y a au moins onze siècles, plus élevé d'environ 3 mètres que de nos jours, par rapport au sol de l'isthme, autrement dit que celui-ci s'est exhaussé de cette quantité.

Si l'on observe maintenant que le point culminant du seuil de Chalouf est à 6 mètres au-dessus du niveau moyen *actuel* de la mer Rouge; que ce seuil est formé de sables d'apports et de lentilles d'argile gypseuse jusqu'à une profondeur d'environ 4 mètres, puis qu'au-dessous se trouve, à une hauteur d'un peu plus de 2 mètres *au-dessus du niveau actuel de la mer,* un banc rocheux, riche en débris fossiles à sa surface et d'une formation beaucoup plus ancienne que les autres terrains traversés par le Canal, il devient facile de préciser les conditions du mouvement rétrograde subi par la mer Rouge.

A l'époque où les Hébreux quittèrent l'Égypte, le rocher de Chalouf, dernier prolongement des collines de Géneffé, devait être entièrement submergé. Lorsque, par suite du soulèvement lent du sol, la tête de ce rocher vint à être mise à nu, elle se recouvrit, peu à peu, sous l'action des marées et du vent, d'apports qui vinrent former entre les lacs et la mer une barrière qui n'était plus franchie qu'à marée haute. Les lacs ne participèrent plus, dès lors, au régime des marées.

L'exhaussement lent du sol se poursuivant et la mer continuant à se retirer, le seuil de Chalouf est définitivement formé, et les besoins de la navigation font naître l'idée d'un Canal de communication.

Les auteurs cités plus haut en attribuent l'achèvement à Ptolémée II, l'an 260 avant Jésus-Christ; cependant Hérodote, qui visitait l'Égypte vers l'an 450, en parle comme s'il avait été ouvert à la navigation par Darius 250 ans auparavant. On peut admettre qu'à cette époque la mer Rouge alimentait librement la branche sud de ce Canal, si elle existait déjà, et arrivait de nouveau, dans tous les cas, jusqu'aux lacs amers.

Quoi qu'il en soit, ce Canal, recreusé sous les Ptolémées, amélioré sous la domination romaine par une prise d'eau qui partait du Caire, nettoyé ou recreusé sous le calife Omar au VIIe siècle, puis détruit et définitivement asséché au VIIIe, était alimenté par le Nil, et les lacs amers étaient remplis d'eau saumâtre, il n'y a pas plus de onze cents ans.

Pour expliquer, par suite, la formation du banc de sel qui existe encore au milieu du grand bassin, et dont un dixième tout au plus a été dissous jusqu'ici, banc dont le poids était d'environ 970 milliards de kilogrammes, il faut forcément admettre que les lacs amers ont continué, à périodes intermittentes, à recevoir les eaux de la mer Rouge.

En effet, en supposant que l'eau saumâtre qu'ils contenaient lors de l'asséchement du Canal de communication était à un degré de salure semblable à celui des eaux actuelles de Port-Saïd, par exemple, soit à 25 kilogrammes de résidus solides par mètre cube, et en évaluant leur capacité d'alors à 2 milliards et demi ([1]) de mètres cubes, l'évaporation complète de cette masse d'eau n'aurait donné qu'un banc de sel de 62 milliards et demi de kilogrammes, soit de moins du dixième du banc qui s'est réellement formé.

Le renouvellement des eaux des lacs amers par la mer Rouge ne pouvant être mis en doute, dans quelles conditions s'effectuait cette alimentation?

La structure du banc de sel va nous guider dans cette recherche : il est composé de couches horizontales variant d'épaisseur de 5 à 25 centimètres. La séparation des couches est parfaitement visible, et bien tranchée par une pellicule de sable très-fin, emprisonnée à chaque stratification.

Le plus grand nombre des couches ont de 8 à 10 centimètres d'épaisseur.

La superficie du banc étant d'à peu près 66 millions de mètres carrés, et sa densité moyenne de 1, 5, on voit que le poids d'une tranche de 10 centimètres d'épaisseur serait de 9 milliards de kilogrammes; ce résidu correspondrait à l'évaporation de 200 millions de mètres cubes d'eau, chargée de 45 kilogrammes de sel par mètre cube, ce qui est à peu près le degré de salure de la mer Rouge.

([1]) La capacité actuelle des lacs au niveau des deux mers est, en chiffres ronds, y compris le banc de sel, de 2 milliards de mètres cubes; ce niveau se trouve à 6 mètres en contre-bas de celui de la branche du Canal d'eau douce actuel qui passe au Sérapéum. Bien que l'ancien Canal des Pharaons, dont les vestiges sont situés à une cote plus basse, ait dû être pourvu d'écluses pour déboucher dans les lacs amers, nous pensons que le niveau de ceux-ci était à cette époque plus élevé que de nos jours.

Ce même volume de 200 millions de mètres cubes est celui qui peut être évaporé dans une année à la surface des lacs supposés pleins; c'est environ le $\frac{1}{10}$ de leur capacité. Cela établi, comment se sont formées les couches du banc?

La seule hypothèse admissible est qu'après l'obstruction des deux branches du Canal de communication les eaux des lacs amers n'étant plus alimentées qu'aux grandes marées d'équinoxe, ou même à intervalles beaucoup plus éloignés, lors de marées exceptionnelles, et l'évaporation étant ainsi supérieure à l'alimentation, ces eaux se sont graduellement abaissées et concentrées jusqu'au point de saturation; les dépôts de sel ont alors commencé, et la couche déposée s'est augmentée tant que la nappe liquide n'a pas été asséchée, ou jusqu'à ce qu'une marée exceptionnelle, en apportant aux lacs un certain volume d'eau fraîche de la mer Rouge, soit venue suspendre pour un temps la formation des dépôts.

La poussière de sable que les grands vents de Khamsin avaient fait déposer sur la surface écumeuse de la nappe en travail de cristallisation y est restée emprisonnée lorsque cette nappe a été complétement desséchée, et a formé l'espèce d'enduit jaunâtre qui recouvre chaque tranche du bloc de sel, qui n'a pu être emporté lorsqu'une nouvelle grande marée est venue inonder et recevoir ce banc, et remplir de nouveau partiellement les lacs.

L'action directe du Soleil sur la surface du banc lorsqu'il s'est trouvé à sec a pu d'ailleurs contribuer à retenir la couche de sable agglutinée avec le sel, en en formant une sorte de croûte d'une plus grande dureté.

Au remplissage qui a suivi, cette croûte et la tranche de sel qu'elle recouvrait ont pu se dissoudre sur une certaine hauteur, en attendant de nouveaux dépôts; le sable est resté sur la surface solide du sel comme un témoin de la formation qui venait d'avoir lieu et l'a séparée de la suivante.

L'épaisseur de chaque couche de sel est évidemment proportionnelle au volume d'eau introduite qui l'a formée.

Il a pu arriver que, pendant qu'une nappe d'eau était en travail de saturation et même de cristallisation, une nouvelle inondation est venue en augmenter le volume et retarder la conclusion du phénomène. Ainsi s'expliquerait l'épaisseur excessive de 25 centimètres que présentent quelques couches du banc et qui ont exigé l'évaporation de 500 millions de mètres cubes à 45 kilogrammes de résidus par mètre.

Maintenant, comment de telles masses d'eau parvenaient-elles à franchir le seuil de Chalouf? Nous l'avons dit, les apports sablonneux et argileux qui recouvrent actuellement la tête du rocher sur une épaisseur de près de 4 mètres n'ont dû se former que graduellement. Ils n'atteignaient probablement pas cette hauteur lors de l'obstruction du Canal au VIII[e] siècle, sous le quatrième successeur du calife Omar et, d'autre part, la mer Rouge était à un niveau relatif plus élevé. Ces inondations intermittentes étaient donc possibles aux marées exceptionnelles, contre lesquelles la branche sud du Canal était défendue dans les circonstances ordinaires.

Le poids total du banc, étant d'environ 970 milliards de kilogrammes, a exigé l'évaporation de 21 milliards de mètres cubes d'eau de la mer Rouge. Ce volume a pu être fourni dans le cours d'une centaine d'inondations.

Quant au temps qu'a exigé la formation complète du banc, il est difficile de le calculer, même approximativement, l'intervalle de temps qui séparait chaque inondation n'ayant pu être observé.

En résumé, le bassin des lacs amers, qui contient 2 milliards de mètres cubes d'eau, a une évaporation annuelle de 200 millions de mètres cubes. Il y a vingt ans, on ne voyait presque jamais pleuvoir dans l'isthme; je constate que nous sommes obligés maintenant de faire venir des

tuiles de France pour couvrir nos maisons; nous avons eu, cette année surtout, des pluies considérables. L'évaporation étant plus active dans le centre de l'isthme qu'aux deux entrées de Suez et de Port-Saïd, le courant vient presque toujours du sud au nord à partir de Suez jusqu'aux lacs amers, et du nord au sud à partir de Port-Saïd.

Lors de l'introduction des eaux de la Méditerranée et de celles de la mer Rouge dans les lacs, la dissolution du banc a eu lieu dans les parties saillantes. Sa surface est maintenant unie et continue à se dissoudre principalement sur la ligne que suivent les navires. Les nombreux bateaux à hélice qui transitent détruisent, par l'agitation que cause leur passage, l'effet produit par la densité de l'eau dans les couches inférieures et empêchent, par conséquent, le ralentissement de la dissolution du banc sur leur parcours.

. . . .

Évaporation dans les lacs amers.

La hauteur de la nappe d'eau évaporée en *vingt-quatre heures en été* dans les lacs amers a été trouvée de 4 $\frac{1}{2}$ millimètres (d'après le calcul du volume d'eau entré dans les lacs pendant plusieurs jours, dans le courant du mois de juillet).

1° Marées.

	Plus basses mers connues.	Plus hautes mers connues.	Différences.
	m	m	m
Port-Saïd......	17,66	18,18	1,14
Lac Timsah.....	18,08	18,51	0,43
Lacs amers.....	17,99	18,43	0,44
Suez........	16,76	20,00	3,24

Vitesse des marées.

L'oscillation de la masse d'eau entre Port-Saïd et Raz-el-Ech (distance 14 kilomètres) a une vitesse moyenne de $7^{m},70$ par seconde, soit une vitesse de $27^{km},720$ à l'heure. L'oscillation de la masse d'eau entre Suez et le mille 80,50 (distance $8^{km},700$) a une vitesse moyenne de $11^{m},51$ par seconde, soit $41^{km},436$ à l'heure.

2° VITESSE DES COURANTS.

Vitesses moyennes.

Port-Saïd.	$0^{m},30$ par seconde, soit.	$1^{km},080$ à l'heure.
Suez.....	$1^{m},00$ par seconde, soit.	$3^{km},600$ à l'heure.

L'intensité et la direction des courants sont très-variables, suivant les marées, les vents, les saisons. Les observations faites jusqu'ici n'ont pas été assez nombreuses pour qu'il soit possible d'affirmer si le volume d'eau qui s'écoule annuellement vers la mer Rouge est plus ou moins grand que le volume d'eau s'écoulant annuellement vers la mer Méditerranée.

3° SUPERFICIE ET CAPACITÉ DES LACS AMERS; DIMENSIONS DU BANC DE SEL; DENSITÉ DU BANC DE SEL, ETC.

Superficie et capacité des lacs amers.

Grand bassin :	Plus grande longueur.	20 kilomètres.
	Plus grande largeur..	8 »
Petit bassin :	Plus grande longueur.	15 »
	Largeur moyenne....	3,5 »

Superficie des lacs à la cote 18,20.	196 122 253 mètres carrés.
Capacité des lacs (non compris le volume du banc de sel)......	1 446 347 200 mètres cubes.
(Y compris le volume du banc de sel)......................	1 090 648 000 » »

Dimensions et volume du banc de sel.

Longueur moyenne.......	13 000 mètres.	
Largeur moyenne........	5 120 »	
Épaisseur maxima du banc.	$13^{m},20$	D'après des sondages exécutés de 500 mètres en 500 mètres, suivant l'axe du canal maritime dans la traversée du bassin des lacs amers.
» moyenne du banc.	$9^{m},68$	
Volume approximatif de sel.	644 300 800 mètres cubes.	

Le banc de sel des lacs amers est formé de couches successives de sel séparées par des couches minces de sable.

L'épaisseur des couches de sel varie de 5 à 25 centimètres ; les plus nombreuses ont de 6 à 10 centimètres (1).

La densité moyenne de divers échantillons du banc a été trouvée de 1,51.

Le poids total du banc étant de 972 894 208 000 kilogrammes, et le résidu total de l'évaporation d'un mètre cube d'eau de la mer Rouge étant de $46^{kg},50$, pour obtenir un poids de sel équivalant au poids du banc de sel des lacs amers, il faudrait donc évaporer un volume d'eau de la mer Rouge égal, en chiffres ronds, à 21 milliards de

(1) On peut évaluer le nombre des couches à 100 ou 120 dans la partie la plus épaisse du banc. Ce point n'a cependant pas été vérifié : il est possible que les couches soient plus épaisses à la partie inférieure du banc.

mètres cubes d'eau, c'est-à-dire un volume d'eau égal à dix fois environ la capacité totale des lacs amers, y compris le volume du banc de sel.

SUR QUELQUES BRONZES DE LA CHINE ET DU JAPON A PATINE FONCÉE (1);

PAR M. HENRI MORIN,
Préparateur de Chimie au Conservatoire des Arts-et-Métiers.

En 1869 eut lieu au Palais de l'Industrie une exposition d'objets de la Chine et du Japon, parmi lesquels figuraient des bronzes d'une beauté remarquable. Ces bronzes, de formes très-variées, appelaient l'attention non-seulement par la délicatesse de leurs filigranes, mais encore par la couleur de leur patine; celle-ci, en effet, se montrait sur la plupart des pièces d'un beau noir mat.

L'analogie que tous ces bronzes présentaient entre eux, sous l'un et l'autre de ces rapports, faisait d'eux, en réalité, une riche collection, caractérisant nettement le goût correspondant à l'une des époques de l'art asiatique. Leur composition d'ailleurs était peu ou point connue et, par suite, il devenait intéressant, aussi bien au point de vue scientifique qu'au point de vue industriel, de chercher à déterminer par l'analyse les ressources que ces bronzes pouvaient offrir à l'art moderne.

(1) Note présentée à l'Académie des Sciences le 23 mars 1874.

C'est sous l'influence de ces idées que M. Barbedienne me confia divers échantillons de ces bronzes niellés, à patine foncée.

Ces échantillons étaient au nombre de sept : les uns étaient des vases à formes arrondies, les autres des vases à quatre ou six pans. Les sujets représentés par les filigranes étaient en général des feuilles, des fleurs et des tortues avec des grecques; sur deux seulement, supposés d'origine plus récente, on remarquait des oiseaux et des personnages. Ces dernières décorations offraient les couleurs éclatantes d'un métal mis à nu, rehaussées par un brillant vernis, et étaient posées sur le bronze.

Mes premières recherches eurent naturellement pour but l'examen de la patine foncée, qu'on retrouvait, d'une manière presque générale, sur ces bronzes niellés et qui, évidemment, avait pour effet de faire ressortir par contraste l'argent des filigranes. Dans aucun des échantillons, il ne fut possible de constater la présence de ces vernis du Japon, si remarquables à la fois par leur solidité et les effets variés qu'ils produisent; le ton mat des objets semblait déjà, du reste, exclure toute supposition à cet égard. D'un autre côté, il fut bien établi que cette patine, qui faisait corps avec le bronze, n'était point due à une coloration par le soufre, ainsi que les Chinois le pratiquent dans certains cas.

Il y avait donc lieu dès lors de supposer que la composition de l'alliage employé n'était pas étrangère aux résultats obtenus; ces prévisions furent entièrement confirmées par les analyses consignées dans le tableau suivant :

	I.					II.	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Étain	4,36	2,64	3,27	3,23	5,52	7,27	6,02
Cuivre.......	82,72	82,90	81,30	83,09	72,09	72,32	71,46
Plomb.......	9,90	10,46	11,05	11,50	20,31	14,59	16,34
Or..........	"	traces	"	"	"	"	"
Fer.........	0,55	0,64	0,67	0,22	1,73	0,28	0,25
Nickel.......	"	traces	"	"	"	"	"
Zinc........	1,86	2,74	3,27	0,50	0,67	6,00	5,94
Arsenic......	traces	0,25	traces	0,25	traces	traces	traces
Soufre......	traces	"	"	traces	traces	"	"
	99,39	99,63	99,56	98,79	100,32	100,46	100,01

Eu égard à la minime partie de ces objets qu'il a été possible de prélever pour l'analyse, on n'a pu prendre la densité que d'un seul de ces bronzes, le n° 1 : cette densité a été trouvée égale à 8,8455.

La première remarque, et en même temps la plus importante, à laquelle donne lieu la composition des alliages du premier groupe, c'est que tous contiennent une proportion de plomb beaucoup plus grande que celle des bronzes d'art ordinaire; l'expérience a montré d'ailleurs que cette quantité de plomb augmente précisément avec l'intensité de la patine.

On arrive ainsi à cette conclusion, corroborée par la synthèse, que la patine foncée des bronzes niellés de la Chine et du Japon examinés est due à la composition propre de ces bronzes.

Les alliages du second groupe se distinguent par une plus forte proportion d'étain et surtout de zinc ; leur décoration est plus soignée et semble dénoter un progrès dans la disposi-

tion des dessins. Mais déjà le zinc, qui s'y trouve plus abondamment, semble contre-balancer la présence du plomb.

Il restait à reconstituer ces bronzes de toutes pièces et à vérifier si les alliages ainsi obtenus se comporteraient de même que les alliages chinois. Deux compositions synthétiques furent effectuées dans ce but avec les proportions ci-dessous :

	1re composition.	2e composition.
Étain...............	5,5	5
Cuivre...............	72,5	83
Plomb...............	20,0	10
Fer.................	1,5	»
Zinc..............	0,5	2
	100,0	100

De ces deux compositions, la première, qui s'est rarement rencontrée, offre peu d'intérêt; elle constitue un alliage d'un emploi excessivement difficile, et sans donner des résultats supérieurs au point de vue de la patine, elle a l'inconvénient de fournir des objets d'une grande fragilité, fragilité qui a dû causer l'étonnement de plus d'un amateur en voyant des vases d'un grand prix se briser presque au moindre choc.

La seconde, au contraire, fournit des résultats dignes d'attention; en effet, en opérant la fonte de l'alliage convenablement, on obtient un bronze en tous points semblable au bronze chinois.

Sa cassure, à grains gris, assez serrés, est identique; son poli est le même; enfin, chauffé comme lui au feu de moufle, il prend en peu de temps cette patine noire mate

que l'on ne peut obtenir avec les bronzes d'art modernes, car ceux-ci s'écaillent dans les mêmes conditions. Le bronze ainsi obtenu, comme le bronze chinois, se travaille avec facilité, soit au tour, soit au ciseau. Mais, d'un autre côté, pour obtenir une fonte bien réussie, il importe de ne couler que des objets très-minces, comme le font les Chinois, et encore le fondeur doit-il tenir soigneusement compte de la température du métal. Coulé trop chaud, ce bronze offre les mêmes inconvénients que s'il était employé à fabriquer des objets de forte épaisseur; pendant le refroidissement, une sorte de liquation s'opère dans le moule, et la pièce en sort hérissée de nombreux petits points d'alliage blanc.

C'est cette liquation, ménagée avec soin et suivie simultanément d'une oxydation, qui se produit lorsqu'on réchauffe ce bronze au feu de moufle et qui donne ainsi lieu à la formation d'une patine foncée adhérente.

Le peu de stabilité des alliages de cuivre et de plomb permet difficilement d'utiliser les jets de fonte; ces considérations, jointes à la fragilité du métal, rendent son usage peu pratique dans les arts; il ne faut cependant pas perdre de vue que son emploi permet d'obtenir facilement certains effets de patine qu'on ne peut demander aux bronzes de qualité supérieure.

En terminant, je tiens à remercier M. Barbedienne de la bienveillance avec laquelle il m'a fourni les bases de ce travail, ainsi que les moyens de le mener à bonne fin.

RECHERCHES DE STATIQUE CHIMIQUE AU SUJET DU CHLORURE ET DU BROMURE D'ARGENT;

PAR M. J.-S. STAS,
Membre de l'Académie royale de Belgique.

DEUXIÈME PARTIE (1).

DES MOYENS EMPLOYÉS POUR COMPARER L'OPALESCENCE DES LIQUIDES CONTENANT EN SUSPENSION DU CHLORURE D'ARGENT A L'ÉTAT DE DIVISION EXTRÊME.

J'ai employé deux moyens différents. Le premier consiste à mesurer la hauteur de colonne de liquide, amenée à présenter une opalescence qu'on appréciait comme identique, soit à la vue, soit à l'aide de traits placés à même distance au-dessous de ces liquides.

Le second moyen consiste à comparer directement à la lumière jaune ou à la lumière ordinaire diffuse l'opalescence de volumes égaux de liquides contenus dans des vases cylindriques de forme et de diamètre identiques.

a. Pour faire usage du premier moyen, j'ai eu recours aux dispositions suivantes :

On a pris une série de tubes de cristal à parois épaisses, de 150 millimètres de hauteur sur 44 millimètres de diamètre intérieur, munis chacun, d'un côté, d'un plan de cristal poli, à faces parfaitement parallèles, rodé à l'émeri sur le tube, fixé à l'aide d'une mince couche de paraffine, et pouvant conserver ainsi indéfiniment le liquide qu'on y introduit. Chaque tube a été entouré d'une enveloppe

---

(1) Voir la première Partie, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXV, p. 22.

noire et mate, afin d'empêcher l'accès de toute lumière venant latéralement, et a été couvert d'un plan noir, opaque et mat, percé au centre d'une ouverture circulaire d'environ 1 centimètre de diamètre.

Ces tubes ainsi disposés ont été placés sur une tablette horizontale, maintenue par deux montants verticaux, reliés entre eux par une traverse plus large. La tablette était munie d'ouvertures d'un diamètre égal au diamètre intérieur des tubes, et distantes les unes des autres exactement de la double épaisseur des parois des tubes. De cette manière, les tubes placés sur la tablette se touchaient, et comme la distance comprise entre le centre de deux tubes juxtaposés était égale à la distance existant entre le centre moyen des yeux, on pouvait observer, à la fois, les liquides dans deux tubes voisins.

Sur la traverse inférieure se trouvait une règle en ivoire, divisée en millimètres. Cette règle était placée sur une surface d'un blanc mat ou d'un noir mat, suivant qu'on voulait avoir plus ou moins de lumière réfléchie au travers du liquide contenu dans les tubes. La distance était telle que, les tubes étant remplis complétement de liqueur d'épreuve, la vision des traits était parfaitement distincte.

Le système ainsi disposé fut placé devant une croisée munie de glaces jaunes, de telle manière que le fond blanc mat, ou noir mat, sur lequel reposait la règle divisée, était seul éclairé par de la lumière jaune. Le restant de l'appareil, ainsi que la salle d'observation, était dans l'obscurité. En effet, sauf la partie de la glace destinée à éclairer le fond de l'appareil, toutes les autres glaces jaunes étaient couvertes d'un double rideau noir.

J'ai cherché d'abord si, dans un volume déterminé de liquide, une quantité donnée de chlorure d'argent formé par la précipitation d'un sel d'argent en excès, à l'aide de l'acide chlorhydrique, produit un trouble d'une intensité

égale à celui formé par la précipitation, à l'aide d'un sel d'argent par l'acide chlorhydrique en excès.

Dans ce but on a composé des liquides de :

	I.	II.
Eau	470	470
Liqueur décime d'argent	25	5
Liqueur décime d'acide chlorhydrique.	5	25
	500	500

Pour répartir uniformément et de la même manière le chlorure d'argent produit dans l'un et l'autre liquide, en altérant le moins possible le chlorure en suspension, on a fait passer chaque liquide deux fois, à l'aide d'un entonnoir à bec long et étroit, d'un vase dans un autre.

Chacun de ces liquides renferme, par 100 centimètres cubes, $0^{gr},0013285$ de chlorure d'argent en suspension. La seule différence qui existe entre eux est que le chlorure de l'un est formé au sein d'un excès d'un sel d'argent, et que le chlorure de l'autre est produit au sein d'un excès d'acide chlorhydrique, excès qui, de part et d'autre, sont égaux et ne permettent pas qu'il y ait du chlorure d'argent en solution. L'opacité de ces deux liquides doit être la même si l'état physique du chlorure d'argent produit dans des solutions opposées est identique.

On a versé le liquide n° 1 dans deux tubes A et B, et le liquide n° 2 dans deux tubes C et D, chacun des tubes, de hauteur identique, en étant complétement rempli.

Les tubes étant disposés sur l'appareil dans l'ordre ABCD, j'ai procédé à l'instant même aux observations, en ayant soin de couvrir la tête d'un linge noir, et de tenir quelques moments les yeux fermés pour les rendre plus impressionnables à la lumière. J'ai constaté ainsi les résultats suivants :

1° A hauteur de colonne identique, l'opalescence de ces liquides est la même.

2° A hauteur de colonne identique, la vision distincte de traits placés en dessous s'observe à la même distance.

Afin de déterminer le degré de précision que comporte ce mode d'observation, et pour se mettre en même temps à l'abri d'erreurs ou d'illusions possibles, on a soustrait au hasard, à l'aide d'une pipette, une certaine quantité du liquide des tubes A et D, B et C étant conservés intacts, comme termes de comparaison, et, pendant que j'avais les yeux fixés successivement sur les liquides des vases A et B, C et D, une autre personne a restitué, petit à petit, du liquide soustrait, jusqu'à ce que j'aie jugé de nouveau l'opalescence égale dans le liquide des cylindres. J'ai acquis ainsi la preuve qu'à l'aide de soins convenables on peut être certain de ne jamais commettre une erreur dépassant $0^m,002$ sur $0^m,150$, même lorsque les yeux sont déjà fatigués par l'observation. Le plus souvent, j'ai retrouvé l'égalité de hauteur de colonne, avec une différence qui ne s'élevait pas à plus de $0^m,001$ sur $0^m,150$.

Les nombreux essais que j'ai institués pour m'assurer du degré de précision que comporte ce mode d'observation m'ont démontré que l'opalescence des liquides contenant en suspension des chlorures d'argent à l'état de division extrême n'est pas constante. Le chlorure d'argent, produit par double décomposition, éprouve des changements continuels, dans son état physique, depuis l'instant de sa formation jusqu'au moment de sa séparation du liquide par le repos.

Le changement est souvent tel, que les liquides renfermant, sous l'unité de volume, la même quantité de chlorure d'argent produit dans les mêmes circonstances, présentent des opalescences qui diffèrent entre elles dans le rapport de 2 à 3. En effet, au bout de deux heures d'attente, une colonne de liquide de $0^m,100$ de hauteur possède une opalescence égale à celle de $0^m,150$ d'un liquide produit immédiatement et contenant identiquement la même quan-

tité de chlorure d'argent. Mais, quels que soient les changements qu'éprouvent dans leur opalescence les liquides contenant du chlorure d'argent en suspension, lorsqu'ils sont abandonnés à eux-mêmes, à condition identique, ces changements sont constants. Ainsi, en observant les liquides contenus dans les vases AB, CD, j'ai constaté que l'altération physique du chlorure d'argent marche régulièrement, tant en la jugeant par leur opalescence qu'en mesurant les hauteurs de colonne nécessaires pour la vision distincte des traits tracés sur la règle placée au-dessous des vases.

L'agitation des liquides contenant du chlorure en suspension produit en *quelques secondes* un changement d'état égal à celui qu'on obtient par un repos de plusieurs heures.

Ces constatations faites, j'ai exécuté des essais directs, en opérant sur des solutions de chlorure d'argent floconneux, préparées comme je l'ai indiqué dans la première partie de ce travail. J'ai ajouté, d'un côté, à 300 centimètres cubes de solution filtrée et parfaitement limpide, 6 centimètres cubes de solution décime d'argent, et d'un autre, à un volume égal de la même solution, 6 centimètres cubes de liqueur décime de chlorure d'ammonium.

L'un de ces liquides, après avoir été versé doucement et à deux reprises différentes, d'un vase dans un autre, pour y répandre uniformément la liqueur décime ajoutée, a été introduit dans les deux tubes A, B, et l'autre liquide dans les tubes C, D.

En faisant varier la hauteur de colonne des liquides successivement de $0^{m},075$ à $0^{m},150$, j'ai constaté que, dans la limite de précision des expériences, l'opalescence des liquides des tubes A et B est exactement égale à celle des liquides des tubes C et D.

Ainsi, malgré les différences que l'on observe à la lumière jaune dans l'état physique du chlorure d'argent précipité

de sa solution par l'azotate d'argent ou par les chlorures alcalins, l'opalescence est identique.

Ces observations, répétées un grand nombre de fois, m'ont permis de constater que l'opalescence des liquides, due au chlorure précipité de sa solution, ne reste pas plus constante que celle que produit le chlorure formé par double décomposition. Au début, elle est représentée par un *minimum;* elle croît ensuite pour atteindre un état intermédiaire, qui semble stationnaire pendant une demi-heure au plus; elle s'élève à un *maximum,* au bout de deux heures, au plus tôt, et de trois heures au plus tard, suivant la quantité de chlorure en suspension. Enfin elle conserve ce maximum jusqu'au moment de la séparation du chlorure devenu opaque, qui gagne le fond du vase.

J'ai cherché si les résultats sont les mêmes, lorsqu'on substitue à une solution dans l'eau pure une solution faite à l'aide de l'eau acidulée par l'acide azotique ou par l'acide sulfurique. J'ai trouvé que la présence de ces acides ne change en rien l'égalité de l'opalescence. Seulement, lorsqu'on opère sur un liquide acidulé, l'observation est sensiblement plus difficile, parce que, dans ce cas, l'opalescence est beaucoup moins constante encore. L'acide azotique, notamment, détermine très-rapidement la contraction du chlorure qui existe en suspension dans l'eau à l'état de division extrême.

b. La question de principe étant résolue par les recherches que je viens d'exposer, j'ai examiné jusqu'à quel point la méthode d'observation employée peut être remplacée par l'essai direct à la lumière jaune ou à la lumière diffuse ordinaire, pratiqué par M. van Riemsdyk, du Collége de la Monnaie d'Utrecht, pour fixer le titre des espèces d'argent.

Dans ce but, j'ai versé dans une solution de chlorure d'argent floconneux, contenue dans des vases cylindriques à précipité, de capacité appropriée à chaque volume, 1 pour 100 de ce volume de liqueur décime d'argent ou

de chlorure d'ammonium. J'ai opéré sur 25, 50, 75 et 100 centimètres cubes de liquide. Après une douce agitation, pour effectuer le mélange de la liqueur décime ajoutée, j'ai comparé l'opalescence obtenue, et j'ai reconnu que le trouble qui se développe sous l'influence des liqueurs décimes respectivement employées est identique à volume égal. Cette identité se constate beaucoup plus facilement à la lumière blanche diffuse qu'à la lumière jaune.

En variant mes essais pour rechercher la quantité la plus convenable de liqueur décime à ajouter, je me suis assuré que le moyen direct de juger de l'opalescence relative de deux liquides ne conduit à des résultats exacts pour des solutions de chlorure floconneux qu'autant que l'opalescence est renfermée dans une certaine limite. Dès que l'intensité du trouble dépasse cette limite, cette méthode d'appréciation perd singulièrement de son exactitude et conduit même à des conclusions erronées. Pour des solutions de chlorure floconneux dans l'eau pure ou dans l'eau acidulée, et pour des solutions de chlorure pulvérulent dans l'eau contenant au moins 7 pour 100 de son volume d'acide azotique à 32 degrés, le trouble produit par l'addition de 1 pour 100 de liqueur décime est celui qui fournit le résultat le plus exact. La solubilité infiniment faible du chlorure d'argent pulvérulent, dans l'eau pure, rend indifférent l'emploi d'une grande ou d'une petite quantité de liqueur décime.

Quant à la limite de la précision à laquelle on peut atteindre par ce moyen d'observation direct, je l'ai trouvée de 5 pour 100 de la quantité de liqueur décime employée. Ainsi, en prenant deux vases de capacité égale et de forme identique, en introduisant dans l'un 100 centimètres cubes de solution de chlorure floconneux et 1 centimètre cube de liqueur décime d'argent, et dans l'autre un volume identique de la même solution de chlorure et $0^{cc},95$ de liqueur décime de chlorure d'ammonium, on parvient à distinguer

la différence d'intensité des troubles produits. Cette différence, on la constate tout aussi bien en tenant les vases exposés latéralement à la lumière, à hauteur de l'œil, devant un plan vertical noirci et mat, qu'en plaçant les vases sur une surface horizontale noircie et mate et en regardant des deux yeux le fond des vases, au travers de la colonne liquide vue de haut en bas.

Pour me mettre à l'abri d'erreurs provenant de l'éclairage inégal des liquides, j'ai eu toujours soin, avant de conclure, de faire permuter les vases par un aide.

La précision de ce moyen d'observation est donc moitié moindre que celle qu'on obtient par la première méthode d'observation. Toutefois, elle est parfaitement suffisante pour le but que j'ai poursuivi, et elle se confond avec l'erreur, en plus ou en moins, qu'on peut commettre dans le mesurage de la liqueur normale. En tout cas, elle offre le grand avantage de pouvoir s'effectuer sur la quantité de liquide dont on dispose en opérant l'essai de l'argent sur 1 gramme de fin, c'est-à-dire sur un volume total d'environ 100 centimètres cubes, divisés en deux parties.

J. — *Des résultats fournis par la seconde méthode pour les déterminations de quantités.*

Après avoir exposé les moyens employés pour m'assurer de l'opalescence relative des liquides contenant en suspension du chlorure d'argent à l'état de division extrême, il me reste à faire connaître les résultats fournis par la seconde méthode pour les déterminations de quantités. J'ai recherché ces quantités en opérant non-seulement de la manière indiquée ci-dessus, mais encore en renversant complétement le problème. En effet, après l'addition de la liqueur normale de chlorure ou d'acide chlorhydrique, à la solution du gramme d'argent dans $7^{cc},7$ d'acide azotique à 32 degrés, on peut indifféremment aller

à la limite extrême de la précipitation, soit par la liqueur décime de chlorure, soit par la liqueur décime d'argent. J'ai tenu à constater l'ensemble des faits dans cette double condition, d'une part pour m'assurer que les phénomènes observés étaient constants, et d'autre part parce qu'il est généralement admis, par ceux qui pratiquent les essais d'argent par la voie humide, que, lorsqu'un essai a été dépassé à la limite saline, le retour par l'argent entraîne toujours une erreur.

Les tableaux suivants présentent les résultats obtenus dans ces deux conditions :

I.

Limites de précipitation et quantités correspondantes de chlorure d'argent dissous.

1 gramme d'argent dissous dans 7,7 centimètres cubes d'acide azotique à 32 degrés et précipité par 100 centimètres cubes de liqueur normale d'acide chlorhydrique, l'essai amené primitivement à la limite de précipitation par le CHLORURE D'AMMONIUM.

Nos d'ordre.	Date de l'expérience.	Température de la liqueur normale.	Volume de liqueur décime de chlorure d'ammonium nécessaire à la précipitation complète de l'argent dissous.	Volume de liqueur décime d'argent nécessaire pour amener l'essai terminé au chlorure d'ammonium à ne plus se troubler.	Volume de liqueur décime de chlorure d'ammonium nécessaire pour amener l'essai terminé à l'argent à ne plus se troubler.	Volume de liqueur décime d'argent nécessaire pour amener l'essai terminé au chlorure d'ammonium à produire un trouble d'une opalescence égale avec les liqueurs décimes.	Température finale de l'essai.	Poids du chlorure dissous par 100 centimètres cubes de la liqueur d'essai.	Poids de l'argent correspondant au chlorure en solution.	Rapport entre le poids de l'argent à l'état de chlorure dissous et l'argent à l'état de sel nécessaire à la précipitation.
		o C	cc	cc	cc	cc	o C	gr	gr	
1	23 juillet 1868	23	0,80	6,10	6,00	3,00	27,0	0,00135	0,001016	100 : 295
2	»	23	0,80	5,80	5,70	2,90	27,0	0,00130	0,000978	100 . 296
3	»	23	0,80	5,80	5,80	2,90	27,5	0,00130	0,000978	100 : 296
4	27 juillet 1868	21,5 (1)	0,50 (1)	5,40 (1)	5,50 (1)	2,75 (1)	0,5	0,00120 (1)	0,000903	100 : 304
5	»	21,5 (1)	0,50 (1)	5,40 (1)	5,50 (1)	2,75 (1)	0,5	0,00120 (1)	0,000903	100 : 304
6	»	21,5 (1)	0,50 (1)	5,50 (1)	5,50 (1)	2,75 (1)	0,5	0,00120 (1)	0,000903	100 , 304
7	»	21,5 (1)	0,50 (1)	5,50 (1)	5,50 (1)	2,75 (1)	0,5	0,00120 (1)	0,000903	100 : 304
8	2 octobre 186	21,0	1,20	6,60	6,40	3,20	21,0	0,00140	0,001054	100 : 303
9	»	21,0	1,20	6,60	6,40	3,20	21,0	0,00140	0,001054	100 : 303
Moyenne. . . .		21,9	0,755	5,85	5,81	2,91	13,9	0,001283	0,0009657	100 : 301

(1) Après l'introduction de la liqueur normale d'acide chlorhydrique, le flacon d'essai fut placé dans un agitateur contenant de la glace pilée. Les additions de liqueurs décimes n'eurent lieu que lorsque la température du liquide fut amenée vers zéro. L'abaissement de la température n'a gêné en rien l'éclaircissement de la liqueur d'essai ni la production des troubles, résultats de l'addition des liqueurs décimes. Toutefois, l'observation a été difficile à cause de la vapeur d'eau qui se dépose sur les parois de flacons, lorsqu'on retire ceux-ci de la glace pour constater la formation des précipités.

II.

Limites de précipitation et quantités correspondantes de chlorure d'argent dissous.

1 gramme d'argent dissous dans 7,7 centimètres cubes d'acide azotique à 32 degrés et précipité par 100 centimètres cubes de liqueur normale d'acide chlorhydrique, l'essai amené primitivement à la limite extrême de la précipitation par l'ARGENT.

Nos d'ordre.	Date de l'expérience.	Température de la liqueur normale.	Volume de liqueur décime d'argent nécessaire à la précipitation du chlore de la liqueur normale ajoutée.	Volume de liqueur décime de chlorure d'ammonium nécessaire pour amener l'essai terminé à l'argent à ne plus se troubler.	Volume de liqueur décime d'argent nécessaire pour amener l'essai terminé au chlorure d'ammonium à ne plus se troubler.	Volume de liqueur décime de chlorure d'ammonium nécessaire pour amener l'essai à produire un trouble d'une opalescence égale avec les liqueurs décimes.	Température finale de l'essai.	Poids du chlorure dissous par 100 centimètres cubes de la liqueur d'essai.	Poids de l'argent correspondant au chlorure en solution.	Rapport entre le poids de l'argent à l'état de chlorure dissous, et l'argent à l'état de sel nécessaire à la précipitation.
		o C	cc	cc	cc	cc	o C	gr	gr	
1	4 août 1868	23,0	3,80	4,40	4,40	2,20	26,5	0,00100	0,00075	100 : 293
2	»	23,0	3,90	4,50	4,60	2,35	26,5	0,00105	0,00079	100 : 297
3	»	23,0	3,80	4,40	4,30	2,20	26,5	0,00100	0,00075	100 : 293
4	»	23,0	3,80	4,50	4,50	2,25	26,5	0,00100	0,00075	100 : 300
5	»	23,0	4,00	4,30	4,40	2,20	26,5	0,00100	0,00075	100 : 293
6	»	23,0	3,90	4,70	4,70	2,40	26,5	0,00107	0,00080	100 : 300
7	»	23,0	3,90	4,30	4,40	2,15	26,5	0,00095	0,00071	100 : 303
8	»	23,0	3,90	4,60	4,50	2,25	26,5	0,00100	0,00075	100 : 303
Moyenne.		23,0	3,90	4,46	4,475	2,25	26,5	0,001009	0,000756	100 : 298

Les données consignées dans ces tableaux prouvent qu'en moyenne, il y a égalité entre les volumes de liqueurs décimes nécessaires pour passer d'une limite extrême à l'autre limite extrême; ces données démontrent, en outre, que les quantités de liqueurs décimes nécessaires pour amener un essai qui a été terminé, soit au chlorure, soit à l'argent, à produire un trouble d'une opalescence égale, avec un volume égal de solution, sont exactement le triple de la quantité, soit du chlore, soit de l'argent en solution à l'état de chlorure d'argent.

Pour les essais amenés primitivement à la limite extrême de précipitation par le chlorure d'ammonium et dont le liquide est à une température comprise entre zéro et 27°,5, et qui en moyenne a été de 13°,90, on dépasse en moyenne la limite de $5^{cc},83$. Pour les essais portés à la limite de précipitation par l'argent, à une température moyenne de 23 degrés, l'écart moyen n'est que $4^{cc},46$. Il y a donc $1^{cc},4$ de différence entre les deux résultats. Cette diminution provient sans doute de la difficulté qu'on éprouve à réaliser la limpidité des liquides au sein desquels on a précipité du chlorure d'argent, par l'addition de l'azotate de ce métal. Dans ce cas, l'agitation du liquide avec le chlorure floconneux doit être beaucoup plus prolongée, et la division de ce composé, qui en est la conséquence, en diminue la solubilité, absolument de la même manière que la contraction qui s'opère pendant un repos prolongé, ainsi que je vais essayer de l'établir.

En parlant de la solubilité du chlorure pulvérulent dans l'eau (1), j'ai donné quelques résultats d'essais, que je dois maintenant exposer en détail, parce qu'ils démontrent d'une manière indiscutable l'influence des causes physiques sur la solubilité du chlorure d'argent.

---

(1) *Voir* t. XXV, 4e série, p. 69 et suivantes.

Le 5 janvier 1870, on a introduit 10 grammes d'argent dans les flacons A et B, de 2 litres de capacité; le métal a été dissous dans 77 centimètres cubes d'acide azotique à 32 degrés. Le lendemain 6, et partant après le refroidissement des vases, la solution argentifère de chaque flacon, contenu dans un cylindre métallique pour empêcher toute action de la lumière, fut précipitée par 1 litre de solution normale d'acide chlorhydrique à 14°,1, et trop faible d'environ un demi-millième, pour transformer l'argent exactement en chlorure, et pour éliminer complétement du liquide le chlorure formé et entré en solution. En admettant une limite comprise entre 5^cc,8 et 6 centimètres cubes par 100 centimètres cubes de liquide, de part et d'autre, l'essai pour se terminer exigeait l'addition de 24 à 25 centimètres cubes de solution décime de chlorure d'ammonium. Cette addition, devant nécessairement se faire d'une manière fractionnée pour ne pas dépasser la limite de la précipitation du chlorure, nécessitait de longues agitations pour obtenir l'éclaircissement du liquide, après chaque addition.

On est arrivé à la limite extrême de la précipitation, en ajoutant en huit fois un total de 13 centimètres cubes de liqueur décime de chlorure d'ammonium dans chacun des flacons, la température à 20 degrés. Pour atteindre la limite extrême opposée, il a fallu ajouter en onze fois au liquide du flacon A et du flacon B un total de 38 centimètres cubes de liqueur décime d'argent. Le retour à la limite extrême saline a exigé de part et d'autre 38 centimètres cubes de chlorure d'ammonium. Cette addition a eu lieu en cinq reprises; chacune d'elles a été suivie d'une longue agitation.

Enfin, pour amener les liquides à produire une opalescence d'une intensité égale par l'addition de volumes égaux de liqueurs décimes d'argent ou de chlorure d'ammonium, il a fallu ajouter, à la température de 21 degrés,

dans le flacon A, 19 centimètres cubes, et dans le flacon B, 19^{cc}, 1 de solution décime d'azotate d'argent.

Les opérations des précipitations ont duré six heures et demie, dont cinq ont été employées par les agitations pour faire disparaître l'opalescence des liquides.

Ces expériences, exécutées sur une assez grande échelle confirment donc les résultats des essais faits en petit, en ce sens qu'il y a égalité entre les volumes de liqueurs décimes nécessaires pour passer d'une limite à une autre limite extrême, et qu'en s'arrêtant exactement à la moitié de cette limite on produit une eau mère dans laquelle des volumes égaux de liqueur décime de chlorure d'ammonium ou d'azotate d'argent développent une opalescence d'une intensité égale. Ces expériences démontrent, en outre, l'influence que la division du chlorure d'argent exerce sur le coefficient de solubilité. Je l'ai déjà dit, en opérant sur un volume de 100 centimètres cubes de liquide et dans un vase d'une capacité double de ce volume, les limites extrêmes ont été comprises entre 5^{cc}, 8 et 6 centimètres cubes, tandis que ces limites ont été exactement 3^{cc}, 8 pour chaque essai, soit une différence de 20 à 22 centimètres cubes, ou 33 pour 100, de l'écart que l'on observe dans les limites.

Les flacons enfermés dans leur enveloppe métallique furent abandonnés, jusqu'au lendemain, dans une chambre obscure, à température constante de 14 degrés.

Le lendemain, 7 janvier, à 9 heures du matin, après avoir constaté que le liquide contenu dans chaque flacon produisait une opalescence d'une égale intensité, par l'addition de volume égal de liqueurs décimes, on procéda de nouveau à la détermination des limites, dans le liquide du flacon A, à l'aide de la liqueur décime de chlorure d'ammonium, et dans le liquide du flacon B, à l'aide de la liqueur décime d'argent. Chaque liqueur, toute déduction faite, exigeait 8 centimètres cubes de liqueur décime pour

atteindre le résultat, tandis que, la veille, 19 centimètres cubes avaient été nécessaires.

Pour contrôler ces faits, on ajouta dans le flacon A 8 centimètres cubes de liqueur décime de chlorure d'ammonium; après l'éclaircissement complet des essais par l'agitation suivie du repos, on constata que les eaux mères, à $0^{cc},25$ près, produisaient une opalescence égale par l'addition de volumes égaux des deux liqueurs décimes.

Les liquides ayant été amenés ainsi à leur état initial, on rechercha le volume de liqueur décime d'argent nécessaire pour porter le liquide du flacon A à la limite extrême de précipitation par ce métal, et le volume de liqueur décime de sel pour porter le liquide du flacon B à la limite extrême saline. De part et d'autre, 8 centimètres cubes furent indispensables.

Enfin, avant d'abandonner les essais à eux-mêmes jusqu'au lendemain, on chercha le volume de liqueur décime nécessaire à la transformation de l'argent excédant dans l'un et du chlorure excédant dans l'autre, à l'état de chlorure d'argent; à la température de 23 degrés, 8 centimètres cubes produisirent exactement ce résultat. Le temps employé à ces essais a été six heures et demie, dont quatre et demie ont été consacrées à l'éclaircissement des liquides par l'agitation, et deux au repos et à l'expérimentation.

Le 6 janvier, les limites extrêmes étaient 38 centimètres cubes, tandis que le 7 elles furent de la première à la dernière détermination exactement 16 centimètres. Du jour au lendemain, par le fait du repos, la solubilité du chlorure d'argent avait diminué de plus de moitié et d'une manière absolument égale dans les deux flacons.

Les flacons contenus dans leur enveloppe métallique fermée furent replacés jusqu'au lendemain dans l'armoire à température constante de 14 degrés. Le 8, le 9 et le 11 janvier, tous les essais exécutés le 7 furent repris, et

donnèrent tous les mêmes résultats que ceux que je viens d'indiquer. Pendant ce laps de temps, la température des liqueurs d'essai a varié de 18 à 23 degrés.

Dans le but de rechercher si le repos apporterait encore des changements dans la solubilité du chlorure d'argent produit dans les essais précédents, les flacons contenus dans leur enveloppe furent abandonnés à eux-mêmes dans l'obscurité la plus complète, pendant sept jours.

Toutes les déterminations furent reprises le 17 janvier. Après avoir constaté le rapport du chlore à l'argent en solution dans les eaux mères, on chercha de nouveau la limite d'argent pour le liquide du flacon A, et la limite extrême saline pour le liquide du flacon B ; de part et d'autre 8 centimètres cubes furent indispensables. Les essais ayant été portés aux limites extrêmes opposées, et ramenés après au point de contenir le chlore et l'argent dans le rapport du chlorure de ce métal, on constata que pour atteindre le premier résultat il fallait 16 centimètres cubes, et pour réaliser le second il fallait 8 centimètres cubes de liqueurs décimes opposées.

Les flacons ayant été abandonnés à eux-mêmes, on recommença le 18 et le 20 janvier toutes les expériences et les résultats furent encore identiques à ceux que je viens d'exposer.

Le chlorure d'argent produit était donc arrivé à un état de solubilité relativement stable. L'agitation ou le repos n'y amena plus de changements.

Les liqueurs, après avoir été agitées et éclaircies ensuite par un repos suffisant, furent décantées, et une partie fut filtrée au travers d'un tampon d'asbeste. J'ai déjà exposé dans la première partie de ce travail (page 73) que 500 centimètres cubes de ce liquide filtré fournirent $0^{gr},0018$ de chlorure d'argent, soit $0^{gr},0036$ de chlorure et $0^{gr},0027$ d'argent par litre. Cette quantité de $0^{gr},0027$ de métal est à 8 centimètres cubes de liqueur décime d'argent, indispen-

sables pour éliminer le chlorure dissous, comme 100 : 296 ou :: 1 : 3. J'ai dit également que les chlorures existant dans les flacons A et B furent lavés à l'eau jusqu'à la disparition de toute trace d'acide, que l'eau mère fut remplacée par 1 litre d'eau pure additionnée de 77 centimètres cubes d'acide azotique à 32 degrés, et que la nouvelle solution ainsi produite exigea de part et d'autre 8 centimètres cubes de liqueur décime d'argent ou de chlorure d'ammonium pour se dépouiller de chlorure d'argent dissous.

Enfin, voulant déterminer le coefficient de solubilité de ce chlorure pulvérulent dans l'eau pure, je l'ai lavé de nouveau à neuf reprises différentes, à l'aide de deux fois son volume apparent d'eau, et j'ai trouvé qu'un litre de ce liquide, qui avait été agité pendant deux heures avec le chlorure, a laissé déposer $0^{gr},00077$ de chlorure d'argent représentant $0^{gr},00058$ de métal et que, d'autre part, un litre de cette solution, pour se dépouiller complétement de chlorure en solution, exige $1^{cc},75$ de liqueur décime d'argent ou de chlorure d'ammonium. Ces quantités sont entre elles comme 1 : 3.

Le fait de changement de solubilité dû au repos, fait qui résulte des expériences que je viens de décrire, n'est pas exceptionnel : il s'observe, au contraire, toutes les fois qu'on abandonne à lui-même du chlorure d'argent qui n'est pas arrivé à la dernière limite de division, par l'agitation ou par une élévation convenable de température. Cette déduction résulte de nombreuses observations de limites que j'ai exécutées à plusieurs reprises et à des époques très-différentes. Je vais donner ici quelques-unes de ces observations ; elles ne laisseront aucun doute dans l'esprit.

I. Le 17 septembre 1868, quatre essais de 1 gramme d'argent chacun, après leur dissolution dans l'acide azotique à 32 degrés, furent précipités à l'aide de 100 centimètres cubes d'une même solution normale d'acide chlorhy-

drique, à température constante de 21 degrés, et donnèrent les résultats suivants :

	1	2	3	4
1° Volume de liqueur décime de chlorure d'ammonium nécessaire à la précipitation complète de l'argent, après l'addition de la liqueur normale........................	cc 0,70	cc 0,70	cc 0,80	cc 0,80
2° *Immédiatement après,* volume nécessaire de liqueur décime d'argent nécessaire pour amener l'essai terminé à ne plus se troubler..	6,40	6,40	6,60	6,60
3° *Le lendemain* 18 *septembre* 1868, volume de liqueur décime de chlorure d'ammonium nécessaire à la précipitation complète de l'argent..................	5,40	5,50	5,50	5,50

II. Six essais de 1 gramme d'argent chacun, après la dissolution par l'acide azotique à 32 degrés, furent précipités à l'aide de 100 centimètres cubes de solution normale d'acide chlorhydrique, à la température constante de 21 degrés.

Ils donnèrent les résultats suivants :

	1	2	3	4	5	6
1° Volume de liqueur décime de chlorure d'ammonium nécessaire à la précipitation complète de l'argent, après l'addition de la liqueur normale.						
21 septembre 1868.............	cc 0,80	cc 0,80	cc 0,80	cc 0,80	cc 0,80	cc 0,80
2° Volume de liqueur décime d'argent nécessaire pour amener l'essai terminé à ne pas se troubler.						
a. 21 septembre.............	6,50	6,50	6,50	6,60		
b. 22 septembre.............	»	»	»	»	5,80	5,80
3° Volume de liqueur décime de chlorure d'ammonium nécessaire à la précipitation complète de l'argent.						
a. 22 septembre.............	5,60	5,60	5,60	5,60		
b. 23 septembre.............	»	»	»	»	5,60	5,60

Il résulte donc de ces deux séries d'essais que le chlorure d'argent floconneux formé dans des conditions identiques,

abandonné à lui-même, change de solubilité en moins de vingt-quatre heures, et d'une manière qu'on peut considérer comme uniforme. Ce changement s'élève en moyenne à 20 pour 100 de sa valeur.

En se mettant à l'abri de ces variations de solubilité, on constate que les deux méthodes de détermination de quantités conduisent aux mêmes résultats. On peut donc regarder comme une vérité démontrée qu'une solution de chlorure d'argent floconneux ou pulvérulent, pour se dépouiller complétement de ce composé, exige exactement une quantité d'argent ou de chlore triple de celle qui existe dans le chlorure d'argent dissous.

K. — *Détermination des changements de solubilité éprouvés par le chlorure d'argent sous l'influence de la chaleur.*

J'ai appliqué la seconde méthode de détermination de quantités pour rechercher l'influence exercée par la chaleur sur la solubilité du chlorure d'argent; je l'ai déjà exposée : cette influence est rapide et profonde.

1° On prépara, dans des flacons numérotés, dix essais au gramme. Après avoir amené chacun d'eux à la limite de la précipitation par l'addition d'une liqueur décime de chlorure d'ammonium, ce qui a exigé en moyenne $0^{cc},56$, on a transformé l'excédant de chlore en chlorure d'argent. A la température de 18 degrés, $2^{cc},45$ en moyenne furent nécessaires pour arriver à ce résultat.

Cette quantité correspond à des limites extrêmes de $4^{cc},90$ par essai. A ce moment les flacons numérotés 1 et 6 furent conservés à la température ordinaire, dans l'obscurité complète. Les autres flacons, introduits dans des cylindres métalliques entièrement clos, et contenant une certaine quantité d'eau, furent placés :

Les nos	2 et 7	dans un bain d'eau à	50	degrés.
»	3 et 8	»	60	»
»	4 et 9	»	70	»
»	5 et 10	»	80	»

Après avoir séjourné une demi-heure dans ces milieux, l'eau des bains fut lentement remplacée par de l'eau froide. Le refroidissement du liquide d'essai étant opéré, on reconnut que tous avaient une teinte légèrement grise, provenant du chlorure qui, dissous à chaud, s'était précipité ensuite par l'abaissement de température, et que les flocons de chlorure étaient complétement désagrégés et transformés en poudre. Avant de procéder à la détermination des limites on s'est assuré si le rapport du chlore à l'argent dans le liquide n'avait pas changé. On a constaté en effet que les liquides des flacons 2, 5, 7 et 8 produisaient une opalescence légèrement plus forte avec l'argent qu'avec le sel. Pour rétablir l'équilibre on a dû ajouter en moyenne $0^{cc},25$ de liqueur décime d'argent.

Les liqueurs étant rétablies dans leur état normal, on a cherché les limites de précipitation, en s'aidant de la filtration au travers de l'asbeste pour les chlorures chauffés à 70 et à 80 degrés; on a obtenu les résultats suivants, en opérant à la température de 18 degrés :

1° Pour le chlorure conservé à la température de 15 degrés.

			cc
a. Flacon	nº 1,	liqueur d'argent..........	2,50
b. »	nº 6,	» saline............	2,40

2° Pour le chlorure chauffé à 50 degrés.

a. Flacon	nº 2,	liqueur d'argent..........	2,10
b. »	nº 7,	» saline............	2,00

3° Pour le chlorure chauffé à 60 degrés.

a. Flacon	nº 3,	liqueur d'argent.	1,70
b. »	nº 8,	» saline............	1,75

4° Pour le chlorure chauffé à 70 degrés.

a.	Flacon n° 4,	liqueur	d'argent..........	1,25
b.	» n° 9,	»	saline............	1,20

5° Pour le chlorure chauffé à 80 degrés.

a.	Flacon n° 5,	liqueur	d'argent.........	0,75
b.	» n° 10,	»	saline...........	0,75

Ces déterminations achevées, tous les flacons furent abandonnés à eux-mêmes jusqu'au lendemain. Les essais furent repris et on porta les liqueurs à la limite extrême opposée. On constata ainsi que, pour atteindre la limite opposée,

					Terme moyen.
Le liquide du flacon n°	1	exigeait, liqueur	saline..	3,95 cc	2,00 cc
»	6	»	d'argent	4,00	
»	2	»	saline..	2,80	1,45
»	7	»	d'argent	2,90	
»	3	»	saline..	1,80	0,90
»	8	»	d'argent	1,80	
»	4	»	saline..	1,85	0,95
»	9	»	d'argent	1,90	
»	5	»	saline..	1,50	0,75
»	10	»	d'argent	1,50	

Ces essais établissent, d'une part, que la solubilité du chlorure conservé à la température ordinaire est restée la même pendant que les chlorures des flacons 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9 et 10 étaient soumis à l'action de la chaleur et que d'autre part, sous l'influence de celle-ci, la solubilité a diminué plus fortement avec l'élévation de la température, sans les amener à un état stable. En effet, si l'on en excepte le chlorure chauffé à 80 degrés, un repos de vingt-quatre heures a produit, sur les chlorures modifiés par la chaleur, des changements relativement tout aussi forts que celui qu'éprouve le chlorure floconneux, lorsqu'à la température

ordinaire il est abandonné à lui-même pendant le même laps de temps.

2° La chaleur, tout en modifiant le chlorure d'argent qui n'est pas arrivé à un état stable, augmente le pouvoir dissolvant des liquides pour chaque modification produite. Cette conclusion résulte des observations suivantes :

On a pesé six essais de 1 gramme d'argent. Après la dissolution du métal et la transformation en chlorure à l'aide de la solution normale d'acide chlorhydrique, on a amené les liqueurs d'abord à la limite extrême saline, puis, par des additions convenables de liqueur décime d'argent, à produire une opalescence égale avec les liqueurs décimes. A la température de 18 degrés, $2^{cc},80$ ont été nécessaires à cet effet, correspondant à des limites extrêmes de $5^{cc},60$. Ensuite, les flacons d'essai, contenus dans des cylindres métalliques fermés, ont été placés :

Les nos	1 et 2	dans un bain d'eau à	50 degrés
»	3 et 4	»	60 »
»	5 et 6	»	70 »

Après y avoir séjourné pendant vingt-cinq minutes, les liqueurs ont été ramenées à la température de 20 degrés, en plaçant les vases dans de l'eau froide. Le refroidissement étant effectué, les essais ont exigé les quantités suivantes de liqueurs décimes pour être portés à la limite extrême de précipitation :

	Liqueur décime d'argent.	Liqueur saline.
	cc	cc
Liquide des flacons nos 1 et 2 à 20 degrés..	2,30	2,25
» 3 et 4 »	1,80	1,80
» 5 et 6 »	1,30	1,25

Ces résultats étant constatés, les flacons d'essai furent replacés dans leurs bains respectifs, et, lorsque la température des liqueurs fut à peu près stationnaire, on re-

chercha la quantité de liqueur décime supplémentaire qu'exigeait chaque essai pour être porté à la limite extrême ; pour la température correspondante, on trouva ainsi que :

	Liqueur décime d'argent.	Liqueur saline.
	cc	cc
Les flacons nos 1 et 2 exigeaient à 50 degrés.	0,7	0,65
» 3 et 4 » 60 »	1,5	1,50
» 5 et 6 » 70 »	2,5	2,45

On a abandonné ensuite, à un refroidissement brusque les liquides parfaitement éclaircis et l'on a observé ainsi que, pendant l'abaissement de température, ils ont *tous* perdu leur limpidité ; mais le trouble a été surtout très-sensible dans le liquide qui avait été porté à 70 degrés, preuve qu'à ce degré il se produit déjà notablement du chlorure d'argent grenu que les liqueurs décimes ne précipitent qu'incomplétement.

Je résume ces résultats pour les rendre plus intelligibles : les chlorures des six essais dont je viens de parler avaient au début pour limites extrêmes $5^{cc},60$, et pour terme moyen $2^{c},80$. Après avoir été chauffés et ramenés ensuite à la température initiale, les limites respectives sont descendues :

	cc	cc
Pour le chlorure chauffé à 50 degrés..	à 4,55 et	2,275
» » 60 »	à 3,60 et	1,80
» » 70 »	à 2,60 et	1,30

et elles sont remontées :

	cc	cc
Pour le chlorure chauffé à 50 degrés..	à 5,95 et	3,00
» » 60 »	à 6,60 et	3,30
» » 70 »	à 7,50 et	3,75

La chaleur modifie les chlorures d'argent floconneux et pulvérulents, elle les ramène par des *états intermédiaires*

vers l'état grenu, qui seul est stable. Avant que cette transformation soit opérée, elle augmente la solubilité de ces corps; sous ce rapport, les différentes modifications du chlorure d'argent se conduisent donc comme la plupart des matières solubles.

3° Pour terminer les observations que j'ai faites par l'application de la méthode des limites à la solubilité des chlorures d'argent, il me reste à exposer les faits relatifs au chlorure d'argent grenu, et notamment ceux qui démontrent qu'à une température élevée l'élimination de ce composé, sous l'influence des liqueurs décimes, n'est jamais complète.

J'ai trouvé :

1° Que 100 centimètres cubes d'eau pure dissolvent, à 100 degrés, de $0^{gr},00252$ à $0^{gr},0029$ de chlorure représentant de $0^{gr},0019$ à $0^{gr},0022$ de métal;

2° Que 100 centimètres cubes d'eau acidulée par $3^{gr},15$ pour 100 d'acide azotique normal, dissolvent, à 100 degrés, de $0^{gr},00425$ à 0,00439 de chlorure représentant de $0^{gr},00323$ à $0^{gr},00330$ de métal;

3° Et enfin qu'il faut trois unités de métal, ou trois unités de chlorure d'ammonium pour précipiter une unité de chlore ou d'argent à l'état de chlorure grenu dissous.

Si la précipitation pouvait être totale, comme c'est le cas à la température ordinaire, pour les chlorures floconneux ou pulvérulent, 100 centimètres cubes d'eau pure, saturée à 100 degrés de chlorure grenu, exigeraient en moyenne $0^{gr},00615$ de métal, et 100 centimètres cubes d'eau acidulée par $3^{gr},15$ pour 100 d'acide azotique normal et saturée également à 100 degrés de chlorure grenu réclameraient en moyenne $0^{gr},009785$ de métal, pour arriver à la dernière limite de la précipitation.

Pour résoudre cette question on a institué les expériences suivantes : on a placé dans un bain d'eau bouillante huit flacons d'essai, numérotés, contenant chacun le

chlorure d'argent très-divisé et bien lavé, de 1 gramme de ce métal. Après une heure d'attente, on a versé, dans les flacons numérotés 1, 2, 3 et 4, 100 centimètres cubes d'eau pure et bouillante, et dans les flacons 5, 6, 7 et 8 100 centimètres cubes d'eau pure acidulée par $3^{gr},15$ d'acide azotique normal et également portée préalablement à l'ébullition; on a agité ensuite le contenu de chaque flacon, assez pour répandre uniformément le chlorure, mais toutefois pas suffisamment pour le diviser complétement. Par des additions ménagées de liqueur décime d'argent, dans les flacons 1, 3, 5 et 7, et de liqueur décime de chlorure d'ammonium dans les flacons 2, 4, 6 et 8, on a recherché la limite extrême de précipitation de toutes les solutions ainsi produites, et l'on a trouvé qu'elle était atteinte :

				cc
Dans le liquide	des flacons	1 et 3	en moyenne, par.	4,00
»	»	2 et 4	»	3,80
»	»	5 et 7	»	5,70
»	»	6 et 8	»	5,50

Ces résultats constatés, on est allé directement, pour tous les essais, à la limite extrême opposée, et l'on a eu :

				cc
Pour le liquide	des flacons	1 et 3	en moyenne...	7,5
»	»	2 et 4	»	8,2
»	»	5 et 7	»	11,0
»	»	6 et 8	»	11,4

Ces expériences, répétées une seconde fois, ont donné en moyenne les mêmes résultats.

Les liquides de tous les flacons se sont très-fortement troublés lorsque leur température s'est abaissée vers 50 degrés, et ils ont déposé des quantités très-notables de chlorure d'argent grenu que je n'ai pas essayé de recueillir et de peser, parce qu'à l'origine les liquides, malgré un repos prolongé dans le bain d'eau bouillante, ne deviennent jamais d'une limpidité parfaite. Le poids du chlorure

déposé par le refroidissement se compose donc du poids du chlorure en suspension, et de celui du chlorure qui est devenu insoluble par l'abaissement de la température.

Les résultats obtenus n'ont pas la précision que présentent les déterminations de limites exécutées à froid. Cette différence est due à la difficulté extrême qu'on éprouve à faire des essais à une température aussi élevée. Cette difficulté provient, d'un côté, du fait qu'à 100 degrés l'eau pure et l'eau acidulée au contact du chlorure d'argent acquièrent de l'opalescence, deviennent grises par l'agitation avec ce chlorure et conservent cette teinte pendant des heures entières, après que le chlorure mis en suspension s'est déposé. Aussi ne parvient-on à se mettre, autant que possible, à l'abri de cet inconvénient, qu'en se bornant à renverser seulement un instant le flacon fermé. La quantité de chlorure qui entre ainsi en suspension suffit amplement pour maintenir le liquide saturé.

La différence que l'on remarque entre les résultats fournis par les deux liqueurs décimes provient de l'action de la lumière, pendant l'addition des liqueurs décimes. Quoique la précipitation du chlorure sous l'influence des liqueurs décimes soit pour ainsi dire instantanée à une température qui dépasse 60 degrés, néanmoins le temps nécessaire aux observations suffit pour que du chlore devienne libre, par l'action de la lumière incomplétement dépouillée d'action chimique : c'est ainsi que je m'explique l'excès nécessaire et constant pour la liqueur décime d'argent.

On a vu plus haut qu'une solution aqueuse, bouillante et saturée de chlorure grenu, et qu'une solution bouillante du même chlorure dans l'eau acidulée par $3^{gr},15$ pour 100 d'acide azotique, exigent, la première $6^{cc},15$, et la seconde $9^{cc},78$ de liqueur décime pour se dépouiller complétement. L'expérience prouve que l'effet utile s'arrête respectivement, en moyenne, à $3^{cc},9$ et $5^{cc},6$. Il en résulte que dans

les conditions que je viens d'indiquer les liqueurs décimes ne parviennent à précipiter que 63 pour 100 du chlorure grenu dissous dans l'eau pure et 57 pour 100 du chlorure dissous dans l'eau acidulée par $3^{gr},15$ pour 100 d'acide azotique normal.

L'application de la méthode des limites confirme donc le fait que j'ai avancé dans la première Partie de ce travail, c'est-à-dire l'impossibilité d'éliminer, à l'aide de liqueurs décimes, la totalité du chlorure d'argent grenu dissous; en moyenne, à 100 degrés, 0,4 restent en solution, ainsi que je l'ai trouvé par d'autres voies d'investigation.

L. — *De la solubilité relative du chlorure floconneux dans l'eau pure et dans l'eau acidulée par l'acide azotique, déterminée à l'aide de la méthode des limites.*

Dans l'introduction de ce travail, j'ai dit que la présence de l'acide azotique dans l'eau n'augmente pas la solubilité du chlorure d'argent caséeux et floconneux. J'ai déduit cette conclusion du fait consigné dans la première Partie (page 68), d'où résulte que le chlorure des essais d'argent, lavé à l'eau par décantation, jusqu'à la disparition de toute trace d'acide, fournit une solution contenant par 100 centimètres cubes $0^{gr},0011$ de chlorure d'argent, soit $0^{gr},00086$ d'argent. C'est en effet la quantité moyenne qui reste en solution pour le chlorure des essais qu'on amène primitivement à la limite extrême de la précipitation par l'acide chlorhydrique. Ce résultat, si opposé à celui que présente le chlorure pulvérulent dans l'eau pure et dans l'eau plus ou moins acidulée, a laissé des doutes dans mon esprit, doutes que j'ai cherché à élucider par la méthode des limites. Dans ce but, j'ai institué des essais dont il me reste à rendre compte.

J'ai opéré successivement avec des liqueurs neutres et des liqueurs plus ou moins acides. Je ne pensais guère, en

entreprenant ces expériences, à rencontrer les difficultés contre lesquelles j'ai eu à lutter. En effet, les essais exécutés dans un liquide neutre exigent une très-longue agitation pour s'éclaircir, et les expériences ci-dessus exposées et celles qu'il me reste à faire connaître démontrent que l'agitation, en divisant le chlorure d'argent, en modifie la solubilité. On a soumis à la même agitation tous les essais dont on voulait comparer les résultats, et, afin de diminuer autant que possible la division par le mouvement, on s'est servi de flacons d'essai de 150 centimètres cubes au lieu des flacons d'essai ordinaires, qui ont 200 centimètres cubes de capacité.

I. Dans des flacons d'essai nos 1, 2 et 3, on a introduit $1^{gr},575$ d'azotate d'argent *fondu,* qu'on a transformé en chlorure par l'addition de 100 centimètres cubes de solution normale de sel marin fondu et pur; mais, avant l'addition de la liqueur normale, on avait versé dans le flacon n° 3, $7^{cc},7$ d'acide azotique normal. On a placé ensuite les trois flacons dans un même agitateur, et l'on a mis les liquides laiteux en mouvement régulier, jusqu'à ce qu'ils fussent tous assez éclaircis pour permettre d'apprécier, après quelques moments de repos, le trouble produit par l'addition de la liqueur décime saline. Les liqueurs des flacons 1 et 2 ont exigé une agitation de *douze minutes,* tandis que la liqueur du flacon n° 3 était parfaitement clarifiée au bout d'*une minute*. Quoique les liquides aient été soumis au même mouvement et pendant le même temps, néanmoins l'aspect du chlorure dans les flacons nos 1 et 2, et dans le flacon n° 3, était très-différent. Le chlorure des flacons 1 et 2 se déposait très-difficilement et était fortement divisé, tandis que le chlorure du flacon 3 était resté sensiblement floconneux et se déposait rapidement.

L'effet de l'acide azotique sur l'état et les propriétés du chlorure d'argent floconneux est tel, qu'il suffit de $\frac{1}{20000}$ de

cet acide dans l'eau pour conserver au chlorure la faculté de clarifier rapidement les liquides et pour retarder sa division sous l'influence de l'agitation.

Les liqueurs d'essai produites ci-dessus ont exigé, à la température de 17°,6, pour être amenées :

1° A la limite extrême saline :

Pour le flacon	n° 1	0cc,25
»	n° 2	0,25
»	n° 3	0,375

2° A la limite extrême d'argent :

Pour le flacon	n° 1	2cc,40
»	n° 2	2,40
»	n° 3	2,50

3° A la limite extrême saline :

Pour le flacon	n° 1	2cc,40
»	n° 2	2,40
»	n° 3	2,60

4° A produire par l'addition de la liqueur décime d'argent un trouble d'une opalescence égale avec un volume égal des deux liqueurs décimes :

Pour le flacon	n° 1	1cc,20
»	n° 2	1,20
»	n° 3	1,36

II. Le lendemain, les opérations décrites dans les trois essais précédents ont été reprises avec un poids de 1gr,5775 d'azotate d'argent fondu et la même liqueur normale de sel marin, à la température de 17°,2; il a fallu, pour amener les essais :

1° A la limite saline extrême :

Pour le flacon	n° 1	2cc,06
»	n° 2	2,00
»	n° 3	2,06

2° A la limite extrême d'argent,

Pour le flacon n° 1	....	3,15 cc
» n° 2	....	3,00
» n° 3	....	3,25

3° A la limite extrême saline :

Pour le flacon n° 1	....	3,05 cc
» n° 2	....	2,90
» n° 3	....	3,25

4° A produire, par l'addition de la liqueur décime d'argent, un trouble d'une opalescence égale avec un volume égal des deux liqueurs décimes :

Pour le flacon n° 1	....	1,55 cc
» n° 2	....	1,45
» n° 3	....	1,55

III. Ces opérations ayant été répétées avec 1gr,5775 d'azotate d'argent fondu, les liqueurs d'essai ont exigé, à la température de 20°,5, pour être amenées :

1° A la limite saline extrême :

Pour le flacon n° 1	....	2,55 cc
» n° 2	....	2,55
» n° 3	....	2,60

2° A la limite extrême d'argent :

Pour le flacon n° 1	....	5,00 cc
» n° 2	....	4,90
» n° 3	....	5,00

3° A la limite saline extrême :

Pour le flacon n° 1	....	4,90 cc
» n° 2	....	4,90
» n° 3	....	5,00

4° A produire par l'addition de la liqueur décime d'ar-

gent un trouble d'une opalescence égale, avec un volume égal des deux liqueurs décimes :

		cc
Pour le flacon	n° 1.............	2,50
»	n° 2.............	2,45
»	n° 3.............	2,50

IV. J'ai repris ces expériences avec $1^{gr},5775$ d'azotate d'argent fondu, en substituant à la solution saline normale de la liqueur normale d'acide chlorhydrique, et en ajoutant au flacon n° 3 *cinq* centimètres cubes d'acide azotique à 32 degrés. De cette manière, la liqueur des flacons n°s 1 et 2 contenait $0^{cc},38$ d'acide azotique normal, soit 0,578 pour 100 de son poids. Les trois essais se sont facilement éclaircis par l'agitation; toutefois, le liquide du flacon n° 3 a été limpide au bout de *trois* minutes et demie, tandis qu'il en a fallu cinq pour clarifier les essais n°s 1 et 2, à la température de 26 degrés; il a fallu, pour amener les essais :

1° A la limite extrême saline :

		cc
Pour le flacon	n° 1.............	2,75
»	n° 2.............	2,75
»	n° 3.............	2,80

2° A la limite extrême d'argent :

		cc
Pour le flacon	n° 1.............	5,80
»	n° 2.............	5,88
»	n° 3.............	5,80

3° A la limite saline extrême :

		cc
Pour le flacon	n° 1.............	5,88
»	n° 2.............	5,80
»	n° 3.............	5,80

4° A produire par l'addition de la liqueur décime d'ar-

gent un trouble d'une opalescence égale, avec un volume égal des deux liqueurs décimes :

		cc
Pour le flacon	n° 1.............	2,95
»	n° 2.............	2,95
»	n° 3.............	2,95

Il résulte des expériences qui précèdent qu'en opérant avec des *liqueurs neutres* l'agitation prolongée à laquelle on doit soumettre les essais pour les clarifier divise *deux* fois sur *trois* le chlorure, et en diminue la solubilité en amenant sa transformation en un autre état physique. Mais lorsqu'on parvient à obtenir l'éclaircissement sans produire la division, dans ce cas, la solubilité dans l'eau pure et dans l'eau acidulée semble être identique. D'ailleurs, la dernière série d'essais démontre que l'eau renfermant de l'acide azotique dans le rapport de 1 à 14 pour 100 possède le même pouvoir dissolvant pour le chlorure d'argent floconneux. Si je ne m'abuse, le rôle de l'acide azotique se borne, ainsi que je l'ai déjà dit, à conserver au chlorure floconneux son état caséeux et par suite la propriété, dont il jouit sous cet état, de clarifier les liquides tenant en suspension du chlorure d'argent à l'état de division extrême.

Sous ce rapport, il n'est nullement indifférent, dans les essais d'argent, d'agir avec des liqueurs plus ou moins acidulées. Il faut élever la quantité jusqu'à 7 à 8 pour 100 du volume du liquide, comme Gay-Lussac du reste l'a prescrit, pour obtenir l'éclaircissement dans le temps le plus court et avec le moins de désagrégation possible des flocons.

M. — *De l'influence exercée par les azotates alcalins sur la solubilité du chlorure d'argent floconneux.*

Dans ses études sur la méthode d'essai par la *voie hu-*

mide, M. Mülder attribue la solubilité du chlorure d'argent à l'azotate alcalin, qui prend naissance lorsqu'on détermine la précipitation de l'argent à l'aide du sel marin. J'ai déjà dit, dans l'Introduction de ce Mémoire, que j'ai pensé de même lorsque j'ai commencé, il y a vingt-cinq années, mes travaux sur ce sujet; mais les faits exposés ci-dessus prouvent suffisamment que l'azotate alcalin n'est pas la cause déterminante de la solubilité du chlorure. Il restait néanmoins à rechercher si les azotates alcalins augmentent le coefficient de solubilité. Pour résoudre cette question, on a fait des expériences comparatives en se servant d'azotate de potassium pur. Dans ce but, on a préparé dix essais d'argent au gramme dans des flacons numérotés. Après la dissolution de l'argent, on a déterminé la précipitation à l'aide d'une même liqueur normale d'acide chlorhydrique. Avant d'agiter les liqueurs pour les clarifier, on a ajouté au contenu des flacons, portant des numéros *pairs*, depuis 1 jusqu'à 5 grammes d'azotate de potassium.

En opérant à une température comprise entre 21 et 25°,5, les liquides ont exigé pour être amenés :

1° A la limite extrême saline :

		cc
Pour le flacon	n° 1	0,8
»	n° 2 avec 1 gramme d'azotate de potassium.	0,8
»	n° 3	0,8
»	n° 4 avec 2 grammes d'azotate de potassium.	1,0
»	n° 5	1,0
»	n° 6 avec 3 grammes d'azotate de potassium.	0,7
»	n° 7	0,8
»	n° 8 avec 4 grammes d'azotate de potassium.	0,8
»	n° 9	0,8
»	n° 10 avec 5 grammes d'azotate de potassium.	0,8

2° A la limite extrême d'argent :

Pour le flacon	n° 1	6,4 cc
»	n° 2 avec 1 gramme d'azotate de potassium	6,4
»	n° 3	6,4
»	n° 4 avec 2 grammes d'azotate de potassium	6,4
»	n° 5	6,4
»	n° 6 avec 3 grammes d'azotate de potassium	6,4
»	n° 7	6,4
»	n° 8 avec 4 grammes d'azotate de potassium	6,6
»	n° 9	6,6
»	n° 10 avec 5 grammes d'azotate de potassium	6,5

3° A la limite extrême saline ;

Pour le flacon	n° 1	6,3 cc
»	n° 2 avec 1 gramme d'azotate de potassium	6,3
»	n° 3	6,3
»	n° 4 avec 2 grammes d'azotate de potassium	6,3
»	n° 5	6,4
»	n° 6 avec 3 grammes d'azotate de potassium	6,4
»	n° 7	6,4
»	n° 8 avec 4 grammes d'azotate de potassium	6,5
»	n° 9	6,5
»	n° 10 avec 5 grammes d'azotate de potassium	6,5

La conclusion à déduire de ces résultats n'est pas douteuse. L'azotate alcalin est sans influence, soit au début, soit secondairement, sur la solubilité du chlorure d'argent. Les écarts observés de part et d'autre sont égaux, et doivent être considérés comme renfermés dans les limites d'erreur de l'observation, la même personne ayant, le même jour, estimé *dix* essais, *trois* fois, à des limites extrêmes opposées.

N. — *De l'influence exercée par les solutions mercuriques sur le chlorure d'argent.*

a. *De la solution du chlorure d'argent dans l'azotate mercurique.*

Gay-Lussac, après avoir créé la méthode de la voie humide, s'est aperçu le premier que son application à l'argent, contenant quelques millièmes de mercure, conduit à des résultats inexacts. D'après l'illustre chimiste français, le titre constaté est trop élevé et le chlorure d'argent produit est dépourvu de la faculté de bleuir à la lumière diffuse. Il a remarqué, en outre, que l'essai ne se clarifie pas par l'agitation et que le chlorure, au lieu de rester floconneux, devient rapidement pulvérulent. Levol a cru à la possibilité de remédier à cet inconvénient grave en dissolvant le chlorure dans l'ammoniaque, et en saturant ensuite l'alcali employé par un excès d'acide acétique pur. Il affirme que, dans ce cas, la voie humide donne des résultats exacts. Gay-Lussac s'est empressé de vérifier les assertions de Levol ; il a cru pouvoir les confirmer, il a même proposé de substituer une solution d'acétate d'ammonium ou de sodium à la solution ammoniacale et à l'acide acétique employés par Levol. Tous ceux qui ont tenté de mettre en pratique les indications de Levol ne sont pas arrivés à des résultats constants. Ayant fait exécuter, sous mes yeux, la méthode de Levol, modifiée par Gay-Lussac, des essayeurs habiles sont arrivés les uns à des résultats conformes, les autres à des résultats opposés à ceux indiqués par l'illustre auteur de la voie humide, d'après les conditions dans lesquelles ils se sont placés. Ces divergences ne m'ont pas surpris. En effet, en supposant, ce qui du reste est démenti par l'expérience, que les acétates d'ammonium ou de sodium et de mercure qui prennent naissance soient dépourvus de pouvoir dissolvant propre sur le chlorure

d'argent, les résultats doivent être les mêmes ou différents, suivant les volumes de liquide ajoutés. Si le volume de la liqueur de l'essai n'est pas sensiblement augmenté, les résultats obtenus peuvent être identiques; au contraire, si, à pouvoir dissolvant égal de la solution d'acétate alcalin et mercurique, le volume est augmenté, il ne peut pas y avoir identité, puisque, pour un chlorure donné, la quantité dissoute est proportionnelle au volume de l'essai. L'expérience a confirmé ces prévisions. Ce n'est pas ici le lieu d'exposer toutes les recherches que j'ai instituées pour élucider les phénomènes complexes qui se passent entre le chlorure d'argent et l'azotate mercurique. Je me bornerai à en donner les résultats sans entrer dans des considérations théoriques. D'ailleurs, le cadre que je me suis tracé comporte seulement l'exposé de phénomènes de pure statique, et à ce titre j'ai à m'occuper de l'effet produit par l'azotate mercurique plutôt que de ses causes.

Voici, en résumé, les faits que j'ai constatés. Lorsqu'on verse, petit à petit, une solution normale d'azotate mercurique (1) sur du chlorure d'argent floconneux en excès, on voit, à l'instant même, les flocons se désagréger et prendre l'apparence du chlorure le plus divisé que l'agitation avec l'eau puisse produire. La liqueur devient laiteuse, et il lui faut un long repos pour se clarifier.

De l'eau tenant en suspension du chlorure d'argent pulvérulent devient rapidement laiteuse, lorsqu'on y verse, petit à petit, de la solution normale d'azotate mercurique : le liquide produit exige également un long repos pour se clarifier.

---

(1) J'appelle solution normale d'azotate mercurique une solution contenant 1 pour 100 de ce métal, et je l'obtiens en dissolvant à chaud 10 grammes de mercure dans 70 centimètres cubes d'acide azotique à 32 degrés, et en amenant ensuite le tout au volume d'un litre.

Par le contact avec l'azotate mercurique, le chlorure d'argent caséeux, en se délayant, et le chlorure pulvérulent deviennent blancs à la lumière jaune, de légèrement verdâtres qu'ils étaient avant ce contact, et perdent à l'instant même la faculté de bleuir à la lumière diffuse.

Si, au lieu d'abandonner au repos les liquides laiteux pour en obtenir l'éclaircissement spontané, on les filtre immédiatement au travers de l'asbeste, on obtient des liquides parfaitement limpides qui, essayés aux liqueurs décimes saline ou d'argent ou à la solution normale d'acétate de sodium ([1]), précipitent très-abondamment du chlorure d'argent. On observe alors qu'à volume égal de liqueurs décimes employées le précipité produit par l'addition de la liqueur décime *saline* est incomparablement plus abondant que celui qui résulte de l'addition de la liqueur décime d'argent.

Si l'on soumet à la filtration le liquide dont on a précipité, à l'aide d'un acétate alcalin, le chlorure d'argent dissous, on obtient une liqueur qui se trouble à la fois par le sel et par l'argent, mais plus fortement par le chlorure que par le métal. Le même fait s'observe sur le liquide limpide, qu'on obtient en abandonnant au repos la liqueur laiteuse qui se forme par l'action de la solution normale d'acétate alcalin sur la dissolution du chlorure d'argent dans l'azotate mercurique. En effet, à la température de 15 degrés, de l'eau contenant 10 pour 100 de son volume de solution normale d'azotate mercurique, soit $0^{gr},100$ de métal par 100 centimètres cubes de liquide, dissout $0^{gr},0531$ de chlorure d'argent, correspondant à $0^{gr},040$ de métal. Ce pouvoir dissolvant croît avec la température, et les solutions, faites à température élevée, conservent leur limpidité après leur refroidissement complet. Si l'on verse,

---

([1]) Solution saturée à 15 degrés d'acétate de sodium.

dans cette liqueur refroidie, une solution normale d'acétate de sodium, il se précipite abondamment du chlorure d'argent bleuissant à la lumière. Le liquide qu'on sépare par la filtration ou par le repos précipite, à peine, par la liqueur décime d'argent, et au contraire très-fortement par la liqueur décime saline.

Il est donc établi que le chlorure d'argent est dissous par l'azotate mercurique, et que cette dissolution est suivie d'une altération partielle qui donne naissance à de l'azotate d'argent. Voilà comment il se fait que, dans un essai d'argent contenant du mercure, on dépasse la limite de précipitation, circonstance qui est due à la fois au chlorure dissous et à l'azotate d'argent produit par l'azotate mercurique.

b. *De la solubilité du chlorure d'argent dans l'acétate mercurique.*

Si l'on verse une solution normale d'acétate mercurique [1] sur du chlorure d'argent floconneux suspendu dans de l'eau pure ou acidulée par l'acide acétique, à l'instant du contact, les flocons se transforment en globules tout à fait jaunes à la lumière jaune. Le chlorure d'argent pulvérulent devient également globulaire et change de teinte par son contact avec la solution normale d'acétate. Les chlorures ainsi transformés rendent le liquide laiteux, mousseux par l'agitation; ils ne déposent que par un repos prolongé, en laissant constamment de la poussière adhérente sur les parois des flacons, au-dessus du liquide. $\frac{1}{10000}$ de mercure suffit pour produire cet effet sur le chlorure; mais, quels que soient la quantité d'acétate mercurique en solution et l'état de division du chlorure, celui-ci conserve

---

[1] La solution normale contient 1 pour 100 de mercure à l'état d'acétate mercurique.

la propriété de bleuir par la lumière diffuse, ainsi que Gay-Lussac l'a déjà constaté.

En séparant, à l'aide d'un filtre d'asbeste, le chlorure de la solution normale d'acétate mercurique, on constate aisément que le liquide limpide filtré contient du chlorure d'argent en solution. En effet, les liqueurs décimes le précipitent; mais, quelle que soit la rapidité avec laquelle les opérations ont été conduites, on trouve qu'à volume égal de liquide d'épreuve les liqueurs décimes employées à égalité de volume n'y produisent pas une opalescence d'une même intensité. Le trouble résultant de l'addition de la solution saline l'emporte toujours sur celui occasionné par la solution d'argent. Cette inégalité est d'autant plus grande, que le contact de la solution normale mercurique avec le chlorure a été plus prolongé, ou bien que le liquide, après sa filtration, a été conservé plus longtemps.

L'action dissolvante de l'acétate mercurique sur le chlorure d'argent n'est donc pas douteuse, et, de plus, elle semble être suivie d'une réaction chimique subséquente, comme c'est le cas avec l'azotate mercurique.

Ayant cherché à déterminer la faculté dissolvante de l'acétate mercurique, j'ai trouvé que 10 centimètres cubes de solution normale de ce sel, représentant $0^{gr},100$ de mercure, dissolvent à la température de 15 degrés $0^{gr},01892$ de chlorure, représentant $0^{gr},01425$ d'argent.

Dans l'obscurité, cette solution conserve pendant plusieurs jours sa limpidité; mais elle finit, à la longue, par laisser déposer du chlorure d'argent visqueux qui adhère fortement au vase.

La solution d'acétate mercurique saturée de chlorure d'argent précipite instantanément par les liqueurs décimes, mais il n'y a pas égalité dans l'opalescence, toutes les conditions étant égales. A en juger par ces essais, l'altération du chlorure dissous semblerait évidente; cependant je me garderai d'affirmer le fait, à cause de la difficulté extrême

qu'on éprouve à comparer les troubles qui résultent de l'addition des liqueurs décimes. En effet, l'aspect du chlorure produit par l'une ou l'autre liqueur décime est très-différent : celui qui résulte de l'addition de l'argent est grenu et gris, même à la lumière diffuse ordinaire; tandis que le trouble qui provient de la liqueur saline est très-floconneux et bleuâtre.

En étudiant l'influence de l'acétate mercurique sur le chlorure d'argent, je n'avais pas uniquement pour but de m'assurer si un essai d'argent contenant du mercure est possible, lorsqu'on transforme préalablement les deux métaux en acétates. Je voulais rechercher également s'il faut 3 molécules d'un sel d'argent, ou 3 molécules d'un chlorure alcalin, pour éliminer, de sa solution dans l'acétate mercurique, 1 molécule de chlorure d'argent. Pour résoudre ce problème, important au point de vue des principes, il fallait être certain que le chlorure dissous restât inaltéré. J'ai pensé que je réaliserais cette condition en opérant la solution en présence d'un excès relativement grand d'acétate alcalin, qui exerce une action très-faiblement dissolvante, mais nullement altérante sur le chlorure d'argent à tous les états.

O. — *De la solubilité du chlorure d'argent dans les acétates alcalins.*

Lorsque, dans l'obscurité la plus complète, on agite, pendant quelques moments, du chlorure d'argent floconneux ou pulvérulent, avec une solution saturée ou non d'un acétate alcalin, ou avec ces mêmes solutions acidulées par l'acide acétique, ces chlorures n'éprouvent aucun changement dans leur aspect physique. Par filtration au travers de l'asbeste, on obtient des liquides limpides que l'on divise en deux parties égales. Chacune d'elles, mise en présence de 5 pour 100 du volume de liqueur décime d'argent

ou de sel, éprouve une opalescence d'une intensité égale pour chaque moitié du liquide essayé. On constate ainsi que le pouvoir dissolvant de l'acétate d'ammonium est plus prononcé que celui de l'acétate de sodium ou de potassium.

Du reste, on s'assure plus facilement, de la manière suivante, de l'action dissolvante d'un acétate alcalin et des propriétés de la solution obtenue.

Dans de l'eau pure ou dans de l'eau acidulée par l'acide acétique, si l'on ajoute un centième de leur volume de solution saturée, à 15 degrés, d'acétate de sodium, on peut introduire un mélange formé de volumes égaux de liqueurs décimes d'argent et de sel, sans que la liqueur d'épreuve perde sa transparence, tant qu'il n'y aura pas, par 100 centimètres cubes de liquide, au delà de 12 gouttes de ce mélange, soit 6 gouttes de liqueur décime d'argent représentant $0^{gr},0003$ de métal, et $0^{gr},0003984$ de chlorure.

Quoique l'eau pure possède pour le chlorure floconneux un pouvoir dissolvant triple de celui que je viens d'indiquer ci-dessus, on ne parvient que très-exceptionnellement à conserver limpide, à la température ordinaire, de l'eau dans laquelle on laisse tomber un mélange de liqueurs décimes à volume égal, en quantité inférieure à $0^{gr},0003$ par 100 centimètres cubes. En effet, tout le chlorure qui existe dans ce mélange n'est plus soluble dans l'eau froide.

Une solution de chlorure d'argent dans un acétate alcalin dissous est parfaitement limpide et se conserve intacte si elle ne contient pas du chlorure floconneux en suspension. Elle se trouble au contraire, et laisse déposer le chlorure dissous, si on l'abandonne à elle-même dans un état sensiblement opalescent. Toutefois, le liquide ne se dépouille jamais de la totalité du chlorure dissous, comme c'est le cas avec l'eau pure saturée de chlorure, et contenant en outre des flocons de ce composé en suspension.

J'ai vérifié un très-grand nombre de fois, et en opérant

sur des volumes de 100 à 150 centimètres cubes de liqueur, l'égalité de l'opalescence produite par l'addition d'un même volume de liqueur décime de sel ou d'argent à la solution de chlorure dans les acétates alcalins. Les résultats ont toujours été identiques; d'où je crois pouvoir conclure qu'à froid l'action des acétates alcalins est exclusivement dissolvante.

P. — *Solubilité du chlorure d'argent dans un mélange d'acétate mercurique et sodique.*

On a préparé un liquide formé de

Eau pure	188^cc
Solution normale d'acétate mercurique	5
» sodique	2
Acide acétique normal	5
Total	200

Afin de faciliter autant que possible la formation de flocons, le liquide a été acidifié. Après avoir été bien mélangé, il a été divisé en deux parties égales, et chacune d'elles a été introduite dans un vase d'essai placé devant une glace jaune. On a cherché ensuite la quantité de liqueurs décimes, employées à volumes égaux, que chaque moitié peut dissoudre, sans perdre sa limpidité, et l'on a trouvé que cette quantité est représentée par $0^{gr},00175$ d'argent et $0^{gr},002325$ de chlorure.

J'ai déterminé ensuite la quantité d'argent et la quantité de chlorure d'ammonium nécessaires pour la précipitation intégrale du chlorure d'argent dissous. A cet effet, on a lavé, avec les plus grands soins et dans l'obscurité, le chlorure d'argent de deux essais, et on les a amenés par le lavage à la limite du délayement. On a versé sur les chlorures contenus dans des flacons d'essai n°s 1 et 2 les solutions de chlorure d'argent dans les acétates mercurico-sodiques. Au

moment même du contact, l'aspect du chlorure d'argent a changé. La présence de l'acétate de sodium n'a pas empêché l'acétate mercurique de modifier l'état physique de ce chlorure qui est devenu en tous points identique à celui qui se produit par l'acétate mercurique seul, et, malgré l'acide acétique que chaque liqueur contenait, elles sont devenues laiteuses et mousseuses l'une et l'autre. Il a fallu recourir à la filtration par l'asbeste, pour obtenir des liquides d'essai limpides.

Les résultats ont été les suivants :

Le trouble produit par l'addition de la liqueur décime saline est instantané, jaune verdâtre à la lumière jaune, et identique à celui formé par le sel dans une solution argentifère très-faible; tandis que le trouble produit par l'azotate d'argent est lent à se développer, et gris comme celui qui prend naissance à 100 degrés, par la précipitation d'une solution de chlorure d'argent grenu. En attendant même dix minutes, il est impossible d'affirmer soit l'égalité, soit l'inégalité de l'opalescence des deux liquides d'essai.

Pour amener les liquides à la limite extrême de la précipitation, l'un à l'aide de l'argent et l'autre à l'aide du sel, il a fallu revenir à huit reprises différentes, et l'on a constaté chaque fois les différences que je viens de noter. Mais, quelle que soit la différence d'aspect des troubles, la quantité de liqueur décime nécessaire a été identique de part et d'autre. En effet, pour arriver à la limite extrême de la précipitation, on a dû employer $5^{cc},25$.

Le lendemain, ces expériences ont été reprises avec des liqueurs de composition identique, à la même température de 25 degrés, et les résultats ont été absolument les mêmes, c'est-à-dire que 100 centimètres cubes de la solution d'acétate mercurico-sodique indiquée ci-dessus dissolvent le chlorure d'argent formé par $0^{gr},00175$ de métal, et pour précipiter ce chlorure il faut exactement $0^{gr},00525$

d'argent, ou une quantité proportionnelle de chlorure d'ammonium. Le chlorure d'argent se dissout donc à froid dans une solution d'acétate mercurico-sodique sans éprouver d'altération. Les quantités $0^{gr},00175$ et $0^{gr},00525$ étant entre elles :: 1 : 3, il en résulte qu'une molécule de chlorure d'argent dissoute dans le sel mercuriel exige soit 3 molécules d'un sel d'argent, soit 3 molécules d'un chlorure pour être éliminée, ainsi que je l'ai constaté pour la solution dans l'eau pure et dans l'eau acidulée par de l'acide azotique. Ce rapport de 1 : 3 est une constante pour l'argent, ainsi que cela résulte des expériences sur le bromure de ce métal, que j'expose plus loin. Les recherches qui précèdent établissent l'impossibilité de faire un essai exact d'argent contenant du mercure en suivant la méthode de Levol, modifiée par Gay-Lussac. Ce n'est pas le lieu de m'étendre ici sur ce sujet : j'y reviendrai dans mon travail sur la substitution du brome au chlore dans l'essai des matières d'argent.

Avant de conclure, j'ai à faire connaître les investigations auxquelles je me suis livré sur le bromure d'argent.

(*La suite prochainement.*)

ESSAI DES 21 ÉCHANTILLONS D'EAU SALÉE DU CANAL MARITIME DE SUEZ;

PAR M. LÉON DURAND-CLAYE.

Sur la demande de M. Voisin-Bey, Ingénieur des Ponts et Chaussées, M. Lemasson, Ingénieur en chef du Service de l'entretien du Canal maritime de Suez, a recueilli, dans le courant de l'année 1872, divers échantillons d'eau salée sur différents points du parcours du canal.

Ces échantillons ont été expédiés de Port-Saïd le 6 novembre 1872. Ils sont parvenus au laboratoire de l'École des Ponts et Chaussées le 25 avril 1873.

Ils étaient renfermés dans 21 bouteilles étiquetées et numérotées comme il suit :

N° 1. Une bouteille prise à Port-Saïd, en dehors des feux de musoir, par une mer calme et non trouble.

N° 2. Une bouteille prise au milieu du bassin Ismaïl, à 6 mètres de profondeur.

N° 3. Une bouteille prise vers le kilomètre 60.

N° 4. » au kilomètre 76, à 4 mètres de profondeur.

N° 5. » au sud du lac Timsah, à 4 mètres de profondeur.

N° 6. » au phare nord des lacs amers, à la surface.

N° 7. » au phare nord des lacs amers, à 7 mètres de profondeur.

N° 8. » sur le banc de sel, à la surface.

N° 9. » » à 4 mètres de profondeur.

N° 10. » » à 7 mètres de profondeur.

N° 11. » sur le banc de sel, à 7 mètres de profondeur, à un autre point situé entre l'écluse du kilomètre 16 et le tracé du canal maritime.

N° 12. » aux lacs amers (entre les deux phares, à la surface).

N° 13. » aux lacs amers (entre les deux phares, à la surface), à 7 mètres de profondeur.

N° 14. » aux lacs amers (phare sud), à la surface.

N° 15. » aux lacs amers (phare sud), à 7 mètres de profondeur.

N° 16. Une bouteille prise à Kabret-el-Echouch, à la surface.
N° 17. » » à 7 mètres de profondeur.
N° 18. » au kilomètre 133, à la surface.
N° 19. » » à 7 mètres de profondeur.
N° 20. » à Chalouf, à 4 mètres de profondeur.
N° 21. » au terre-plein de Suez, à 4 mètres de profondeur.

Les divers échantillons ont été soumis aux essais suivants :

1° On a déterminé la densité de l'eau à la température ambiante.

2° On a déterminé la dose des trois éléments les plus intéressants à connaître, savoir : le chlore, l'acide sulfurique et la magnésie. Le chlore peut servir de mesure pour le titre de la salure de l'eau. La magnésie détermine son degré d'amertume et l'énergie de son action sur l'économie animale. Son rôle dans les phénomènes qui se produisent dans les mortiers exposés à l'eau de mer donne un intérêt tout particulier à son dosage.

Les matières non dosées se composent principalement du sodium combiné au chlore pour former le sel marin ou chlorure de sodium, puis d'un peu de potassium et de chaux, et de divers autres éléments en quantité inappréciable.

Les résultats de ces recherches sont consignés au tableau suivant :

NUMÉROS des échantillons.	DENSITÉ.		RÉSIDU SEC total de l'évaporation de 1 mètre cube d'eau.	COMPOSITION DU RÉSIDU.			
	Température où elle a été prise. — Degrés C.	Poids de 1 mètre cube d'eau.		Chlore.	Acide sulfurique.	Magnésie.	Sodium, chaux et produits non dosés.
1	2	3	4	5	6	7	8
	o	kg	kg	kg	kg	kg	kg
1.....	21,8	1,014	26,20	12,90	1,60	1,70	10,00
2.....	21,5	1,015	25,10	13,00	1,60	2,20	8,30
3.....	21,5	1,032	51,70	26,00	3,10	3,00	19,6,
4.....	22,0	1,046	71,07	40,20	4,30	3,90	23,30
5.....	22,2	1,048	67,20	39,00	4,50	3,90	19,80
6.....	22,5	1,049	74,20	39,20	4,50	4,20	26,30
7.....	21,9	1,049	74,70	40,00	4,50	3,70	26,50
8.....	21,7	1,050	72,60	39,50	4,50	3,70	24,90
9.....	21,1	1,050	69,40	39,90	4,50	3,60	21,40
10.....	22,0	1,050	67,50	39,90	4,50	4,00	19,10
11.....	21,5	1,059	73,90	40,50	4,50	4,00	24,90
12.....	21,2	1,059	69,50	38,80	4,40	3,90	22,40
13.....	21,8	1,050	72,30	38,50	4,40	4,50	24,90
14.....	21,3	1,046	65,30	36,10	4,30	3,90	21,00
15.....	21,3	1,050	69,70	37,40	4,50	3,40	24,40
16.....	21,5	1,040	58,50	32,00	3,80	3,40	19,30
17.....	22,1	1,049	72,00	38,60	4,20	3,40	25,40
18.....	21,7	1,034	47,30	25,90	3,20	3,10	15,10
19.....	21,7	1,048	69,70	38,60	4,40	3,90	22,80
20.....	21,5	1,043	62,20	35,50	3,80	3,50	19,40
21.....	21,4	1,031	46,50	22,40	2,70	2,90	18,50

Ce tableau donne lieu à plusieurs remarques :

Le fait général qui s'en dégage, c'est la salure excessive des eaux du Canal maritime de Suez. Tandis que les eaux de la Méditerranée ne laissent par évaporation qu'un résidu sec de 40 kilogrammes environ par mètre cube, celles du Canal atteignent, en certains points, 75 kilogrammes et ne descendent pas au-dessous de 65, sauf de rares exceptions sur lesquelles nous allons revenir. Ce fait s'explique tout naturellement par la dissolution des bancs de sel des lacs amers.

A Port-Saïd, au contraire, l'eau est beaucoup moins chargée qu'elle ne l'est ordinairement dans la Méditerranée. Le résidu de l'évaporation des échantillons, pris soit en dehors des feux de musoir, soit dans le bassin Ismaïl, ne dépasse pas 24 à 26 kilogrammes par mètre cube. Ce phénomène est, sans aucun doute, dû au mélange des eaux du Nil avec celles de la mer. A l'embouchure du fleuve, les eaux douces rencontrent un courant qui les entraîne de l'ouest à l'est le long de la côte jusqu'au golfe de Péluse. Dans ce trajet, elles se mélangent lentement avec les eaux salées; mais le mélange n'est complet qu'au delà de Port-Saïd. C'est surtout à la suite des grandes crues du Nil que le phénomène doit se faire sentir. Il est vraisemblable, d'après la date de l'envoi, que les échantillons n°s 1 et 2 ont été prélevés dans ces circonstances.

Cette introduction des eaux douces du Nil compense, jusqu'à un certain point, dans une partie du Canal, l'effet de la dissolution des bancs de sel. Ainsi, tandis que le bassin Ismaïl est aussi peu chargé que l'eau prise au dehors, l'échantillon n° 3, puisé au kilomètre 60, donne un résidu de 52 kilogrammes, intermédiaire entre celui qu'on trouve sur la côte et celui des parties en contact avec les bancs salés eux-mêmes.

Au terre-plein de Suez le résidu descend à 46 kilogrammes. Il se rapproche beaucoup du degré probable de salure de la mer Rouge. Le n° 16 et surtout le n° 18 présentent des anomalies qu'il nous est difficile d'expliquer, faute d'une connaissance suffisante des lieux. La diminution de la salure en ces points est-elle due à l'apport d'eaux douces amenées pour le service de quelque agglomération d'habitants? L'examen des lieux permettrait seul une réponse à cette question. Nous ferons seulement remarquer que, dans un canal comme celui de Suez, où des courants sont à peine sensibles, il suffit d'une source peu considé-

rable pour adoucir les eaux, au point correspondant, dans une forte proportion.

Dans tous les autres échantillons, les résultats des essais sont presque identiques, ou, du moins, varient dans des limites très-restreintes. Ces petites variations s'expliquent par les introductions d'eau douce ou relativement douce, qui ont lieu en certains endroits, notamment par les têtes du Canal, et qui se propagent avec une vitesse plus ou moins grande, d'un côté ou de l'autre, suivant le sens et l'intensité des faibles courants qui traversent le Canal. L'énergie de l'évaporation due à la chaleur solaire peut d'ailleurs varier d'un point à un autre, par suite des dispositions locales, et exercer une certaine influence sur la densité des eaux correspondantes.

NOTE SUR UN CALCUL INTESTINAL D'ESTURGEON;

Par MM. DELACHANAL et A. MERMET.

Ce calcul, rapporté d'Astracan par M. Boutin, avait été trouvé accompagné de deux autres semblables dans le même Esturgeon. Il pèse 150 grammes et se compose de cristaux accolés rayonnant d'un centre commun. La coupe du calcul montre qu'il est formé par couches concentriques.

Il renferme pour 100, assez exactement, 84 de ce phosphate bibasique à 2 équivalents d'eau, qui se rencontre si souvent dans les calculs intestinaux, et 15 de matière organique avec quelques traces d'acide sulfurique, de chaux, de magnésie, d'alumine et d'oxyde de fer.

Le tableau ci-après indique d'ailleurs la composition centésimale de la substance du calcul.

Ce qui mérite peut-être d'être remarqué, au point de

vue de la composition des eaux de la mer Caspienne et de celles du Volga ou de ses autres affluents, c'est la présence de la lithine en quantité notable dans ce calcul, où l'on a pu non-seulement reconnaître cette base au spectroscope, mais la doser.

On a trouvé 0,0008 de lithine, représentant, par conséquent, en phosphate de lithine, plus de $\frac{1}{1000}$ du poids du calcul.

Voici, du reste, sa composition :

1. Acide phosphorique	40,44
2. Chaux	31,45
3. Eau	11,75
4. Matières organiques (contenant 0,8 d'azote)	15,65
5. Acide sulfurique	0,94
6. Magnésie	0,50
7. Alumine / 8. Oxyde de fer	0,14
9. Lithine	0,08
10. Potasse / 11. Soude	traces.

Quand on dissout le calcul dans l'acide azotique, il reste un résidu jaunâtre; celui-ci, recueilli et calciné, laisse du charbon, en même temps qu'il dégage des traces d'ammoniaque : ce résidu a donc les allures d'une matière protéique; cependant un dosage spécial d'azote n'en a fourni que 0,8 du poids du calcul, et comme il y a 15,65 pour 100 de matière organique, si l'on avait eu affaire à une matière protéique pure, on aurait dû en avoir plus du double. Comme nous ne disposions que d'une petite quantité de matière, nous avons fait seulement l'essai suivant, qui nous a permis de reconnaître qu'il existait plusieurs matières organiques. L'alcool à chaud dissout une substance que l'eau précipite. L'émulsion examinée au microscope fait voir nettement des globules graisseux.

Ainsi qu'il a déjà été dit, la lithine a été reconnue par l'examen spectroscopique de la liqueur acide; cette liqueur a été débarrassée de l'acide phosphorique qui eût gêné l'observation; les bases amenées à l'état de chlorure, le spectre du lithium a été observé de la façon la plus nette.

La lithine a été dosée dans une liqueur ne contenant plus que cette base avec la potasse et la soude; comme elle était en très-petite quantité, puisque le calcul tout entier n'en contient que $0^{gr},12$, nous avons dû, avant de la débarrasser des autres alcalis, enlever d'abord les dernières traces de magnésie, d'acide sulfurique, etc. Dans la liqueur concentrée, le chlorure de lithium a été dissous par l'alcool éthéré; ce liquide, évaporé doucement sur un verre de montre, a laissé le chlorure dont le poids a été pris très-rapidement, à cause de la grande facilité avec laquelle il attire l'humidité.

Dans cette série de traitements, en vue du dosage de la lithine, nos liqueurs un peu étendues ne nous ont pas permis de faire autre chose que de reconnaître qualitativement la potasse et la soude, soit par des réactions, soit par l'examen spectroscopique des liqueurs concentrées.

Cette recherche a été exécutée au laboratoire de l'École Centrale.

NATURE ET DOSAGE DES PRINCIPES SULFURÉS DANS LES SOURCES MINÉRALES;

PAR M. LE Dr F. GARRIGOU.

On sait que, dans ces dernières années surtout, les expériences faites par divers chimistes sur la nature du principe sulfuré des eaux minérales ont été fort nombreuses et n'ont amené aucune entente entre les expéri-

mentateurs. D'un côté, Save, Poumier, Longchamps, A. Fontan, MM. Béchamp, Frézénius, plusieurs autres chimistes et moi-même avons soutenu que le monosulfure de sodium n'était pas le seul principe sulfuré contenu dans les eaux minérales, mais qu'il y avait également des eaux tenant en dissolution de l'hydrogène sulfuré et des sulfhydrates de sulfure. D'un autre côté, Bayen, Anglada, Ossian Henry, Boullay, MM. Filhol et J. Lefort ont soutenu et soutiennent encore que les eaux sulfurées, surtout celles qui sont chaudes, ne renferment que du monosulfure de sodium.

Chargé par un grand nombre de propriétaires d'établissements thermaux de faire l'analyse de leurs sources, et croyant que la composition des eaux, surtout celle des eaux sulfurées, doit guider tout d'abord dans le mode d'installation des établissements, j'ai dû m'attacher par-dessus tout à arriver à la connaissance exacte de la composition de ces principes sulfurés.

Après avoir connu l'ensemble des stations pyrénéennes, et avoir réfléchi sur les observations recueillies dans les stations d'eaux sulfurées, le raisonnement seul m'avait conduit à nier l'unité du principe sulfuré tenu en dissolution dans ces eaux; et en effet, à côté des sources sulfureuses très-fortement alcalines (la Preste, Amélie-les-Bains, Olette, las Caldas, Escouloubre, Carcanières, Ax, Ravi, Cauterets, etc.), il s'en trouve d'autres, comme Bonnes, Luchon (certains griffons), Gazost, etc., qui le sont infiniment moins. Avec des sources dont le principe sulfuré semble très-fixe, Baréges, par exemple, il en est une masse qui s'altèrent très-rapidement au contact de l'air (presque toutes celles que j'ai nommées). Tandis que certaines eaux sulfurées chaudes donnent des dépôts très-abondants de soufre, ainsi qu'on le voit à Luchon, d'autres eaux, celles d'Ax, n'en fournissent que des traces, et un très-grand nombre ne produisent même pas le moindre

encroûtement. Ici ce sont des eaux qui blanchissent, là d'autres eaux qui restent parfaitement limpides.

En présence de semblables faits, il était bien simple de se dire : ces diverses sources ne se ressemblent nullement, leur principe sulfuré doit varier suivant les indications fournies par les propriétés physiques.

J'ai donc entrepris une série d'expériences pour arriver à connaître la véritable combinaison chimique constituée par le principe sulfuré. Les sources de Luchon, et la source Bayen principalement, ayant servi de type aux expérimentateurs qui m'ont précédé, j'ai voulu me mettre dans les. mêmes conditions d'expérience que ces observateurs, et c'est surtout à Luchon que j'ai cherché à résoudre le problème.

A. — Examinées avec le réactif de Playfair, le nitroprussiate de soude, les sources de Luchon m'ont fourni les résultats suivants :

1° La coloration violette est instantanée avec les sources Bayen, Bordeu, Pré n° 1, etc.

2° La coloration violette n'apparaît qu'après quelques secondes avec la majeure partie des autres sources.

3° Les sources Ferras supérieures et Blanche ne donnent de coloration violette qu'après quelques heures.

D'après les recherches de M. Béchamp, cette première observation permet de dire que les sources que je viens de signaler se divisent en deux catégories :

Les premières (Bayen, Bordeu, Pré n° 1, etc.) se comportent comme les solutions artificielles de sulfhydrate de sulfure traitées par le réactif de Playfair.

Les secondes donnent un résultat analogue à celui des solutions d'hydrogène sulfuré, mises en présence du même réactif.

B. — Traitées par l'ébullition, les eaux de Luchon, les plus chaudes et les plus sulfureuses surtout, perdent leur hydrogène sulfuré avec une très-grande rapidité, à la fa-

çon des solutions d'acide sulfhydrique ou de sulfhydrate de sulfure. Quand on prolonge leur ébullition après un quart d'heure ou vingt minutes, il se dégage toujours de l'hydrogène sulfuré, mais avec une lenteur extrême.

C. — Si l'on met sous le récipient de la machine pneumatique deux capsules surmontées d'une bande de papier à l'acétate de plomb, et contenant l'une une solution de monosulfure de potassium ou de sodium, l'autre de l'eau de la source Bayen, et que l'on fasse le vide, on voit se passer les phénomènes suivants :

Dès les premiers coups de piston, la bande de papier placée au-dessus de l'eau Bayen noircit avec intensité; la bande surmontant la solution de monosulfure ne se colore en aucune façon. La coloration noire de la première bande augmente à mesure que le vide devient plus avancé.

D. — La même expérience, répétée dans un tube barométrique, donne le même résultat. Voici comment je dispose l'appareil :

Au fond d'un tube de verre de $1^m,20$ de longueur et fermé à l'une des extrémités, je colle, au moyen d'une petite quantité d'empois d'amidon et d'une longue baguette de verre, une bande de papier à l'acétate de plomb ; quand cette bande est sèche et fortement adhérente à ce tube, celui-ci est complétement rempli de mercure, et tout l'air adhérent aux parois est soigneusement chassé. Cela fait, le tube est retourné sur la cuve à mercure : le vide barométrique se produit. Une solution de monosulfure alcalin introduite alors dans le tube, et venant occuper la surface de la colonne de mercure, ne donne pas de coloration sensible à la bande de papier à l'acétate de plomb. Ce n'est qu'après un assez long temps que celui-ci se colore *très-légèrement*. Si l'on répète le même essai avec de l'eau de la source Bayen, la coloration brune est instantanée et tellement intense, que le papier devient absolument noir dans l'espace de quelques secondes.

Des essais faits avec une solution de sulfhydrate de sulfure de sodium et avec une solution d'hydrogène sulfuré donnent exactement le même résultat.

E. — Une solution de monosulfure de sodium, traitée par du sulfate de plomb, se désulfure instantanément et ne devient pas acide.

Les sources de Luchon traitées par le même réactif, parfaitement neutre et pur, se désulfurent sur le champ et deviennent franchement acides (1).

Il en est de même des solutions artificielles de sulfhydrate de sulfure.

F. — Une solution de monosulfure de sodium, désulfurée par du carbonate de plomb et soumise à l'ébullition, ne laisse pas dégager d'acide carbonique.

Les sources de Luchon désulfurées par le carbonate de plomb laissent dégager de l'acide carbonique pendant leur ébullition.

Le même résultat s'obtient en traitant de la même manière une solution de sulfhydrate de sulfure.

Me basant sur les essais qualitatifs précédents, et ayant acquis la certitude que les eaux de Bagnères-de-Luchon tiennent en solution un sulfhydrate de sulfure alcalin, et non pas un monosulfure, ainsi que M. Filhol et M. J. Lefort le soutiennent, j'ai profité de l'action de ces eaux sur le carbonate et sur le sulfate de plomb pour instituer un

---

(1) Voici, du reste, les degrés alcalimétriques de plusieurs sources traitées par le sulfate de plomb (substances employées : acide sulfurique titré, eau distillée bouillie, teinture de tournesol sensible, eau de chaux) :

		cc
Essai à blanc		31,9
Source du Saule	naturelle, sur 50 centimètres cubes	30,5
»	désulfurée par PbO, SO^3	32,1
Source du Pré	naturelle	30,2
»	désulfurée	32,2
Source Bayen	naturelle	30,3
»	désulfurée	32,3

procédé de dosage, aussi sûr que commode, du principe sulfuré, procédé me permettant de connaître les proportions de soufre combinées, soit à une base alcaline, soit à l'hydrogène, soit encore à l'état d'hyposulfite et de sulfite.

Voici les détails du procédé :

1° Désulfurer une quantité déterminée d'eau au moyen du nitrate d'argent, laisser reposer, décanter et doser les sulfates sur cette eau.

2° Désulfurer une nouvelle quantité d'eau par du sulfate de plomb parfaitement neutre et pur, laisser reposer, décanter. Sur une partie de l'eau on dosera les carbonates en les précipitant au moyen de l'azotate de baryte ammoniacal et pesant l'acide carbonique libre, par différence dans l'un des appareils spéciaux; l'autre partie servira au dosage de l'acide carbonique libre que l'on chassera par l'ébullition, pour le recevoir dans de l'eau de baryte et le peser après avoir transformé le carbonate en sulfate.

3° Désulfurer une nouvelle quantité d'eau par le carbonate de plomb, laisser reposer, décanter la majeure partie de l'eau et recueillir promptement sur un filtre le sulfure de plomb formé et le carbonate de plomb en excès. Ce sulfure et ce carbonate sont traités par l'acide azotique fumant qui transforme le sulfure en sulfate en même temps qu'il dissout le carbonate de plomb en excès.

Le sulfate de plomb ainsi obtenu et pesé permet de calculer la quantité totale de soufre du principe sulfuré.

L'eau décantée est divisée en deux parties A et B.

Dans A on dose l'acide carbonique; en faisant bouillir l'eau, on chasse cet acide que l'on recueille comme précédemment dans l'eau de baryte, à l'abri du contact de l'air. Le carbonate est transformé en sulfate et la pesée se fait sous cette forme.

La partie B de l'eau est concentrée et traitée par l'acide azotique de manière à transformer en sulfate les hyposulfite et sulfite naturellement contenus dans l'eau. Le

sulfate ainsi obtenu est dosé, et celui de l'opération n° 1 permet de calculer par différence l'acide sulfurique correspondant aux hyposulfite et sulfite, et par conséquent ces hyposulfite et sulfite eux-mêmes.

4° On fait un essai sulfhydrométrique sur l'eau naturelle, après avoir ajouté, suivant les prescriptions ordinaires, du chlorure de baryum pour neutraliser les sels alcalins. On calcule le soufre correspondant à la quantité d'iode employé. De cette manière on peut voir s'il y a concordance entre les deux nombres obtenus pour le soufre, par l'essai sulfurométrique et par la pesée directe du sulfate de plomb.

Je puis dire que dans les cas simples, c'est-à-dire lorsque l'eau contient de l'acide sulfhydrique, un monosulfure (fort rare) ou un sulfhydrate de sulfure, les quantités de soufre trouvées par les deux procédés correspondent à 2 ou 3 dixièmes de milligramme au maximum. Il n'en est plus de même avec les polysulfures (1).

C'est en suivant les procédés de dosage que je viens d'indiquer que j'ai obtenu sur la source Bayen, de Luchon, les résultats importants et décisifs dont je donne ici connaissance :

1° Acide carbonique naturellement contenu dans l'eau (variable suivant les saisons) actuellement sur 1 litre	gr 0,01000
2° Acide carbonique sur l'eau désulfurée par le carbonate de plomb	0,02975
3° Soufre correspondant à l'acide carbonique par différence (0,02975 — 0,01000)	0,01436
4° Acide sulfhydrique correspondant à ce soufre	0,01524
5° Soufre total (sulfurométrie)	0,03049

(1) Les différences de poids obtenues, dans le cas de polysulfure, entre la pesée directe du soufre et l'essai sulfurométrique, met sur la voie pour connaître le degré du polysulfure.

6° Soufre total par la pesée du sulfure de plomb transformé en sulfate 0,02944

7° Soufre correspondant aux hyposulfite et sulfite (obtenu par la différence entre les dosages sixième et cinquième et par la pesée directe, en oxydant ces hyposulfite et sulfite et les pesant à l'état de sulfate)... 0,00105

8° Par conséquent hyposulfite de soude......... 0,00277

9° Soufre à l'état de sulfure................. 0,01539

10° Par conséquent sulfure de sodium.......... 0,03751

11° D'où sulfhydrate de sulfure de sodium...... 0,05285

Si maintenant on combine le soufre total trouvé par la sulfurométrie en le transformant en sulfure de sodium, on a.................................. 0,07452

Si, d'un autre côté, on combine le soufre total obtenu par la pesée directe en le transformant en sulfure de sodium, on a.................................. 0,07176

Mais il y a dans le premier nombre celui de l'hyposulfite de soude en même temps que celui du sulfure de sodium. Si donc du premier nombre on retranche le second, on obtient le nombre 0,00277, qui représente sensiblement l'hyposulfite alcalin de l'eau Bayen. La pesée directe donne, en effet.................................. 0,00300

On a donc ainsi la preuve que la quantité du soufre total obtenue par la sulfurométrie, et celle résultant de la pesée directe sont, à 2 ou 3 dixièmes de milligramme près, les mêmes.

Il me sera donc permis de tirer de ces expériences les conclusions importantes qui vont suivre :

1° La sulfurométrie, telle qu'on la pratique aujourd'hui, est une excellente méthode de dosage des principes sulfurés des eaux minérales, tant que l'on a affaire à des sulfhydrates de sulfure, monosulfure ou hydrogène sulfuré.

2° Pour obtenir la certitude qu'une eau minérale sulfurée contient de l'hydrogène sulfuré, soit libre, soit combiné, il faut désulfurer l'eau avec le carbonate de plomb

et calculer l'acide carbonique mis en liberté pendant cette désulfuration. L'hydrogène sulfuré se calcule ensuite d'après la quantité d'acide carbonique libre trouvé.

3° Les sources les plus chaudes de Luchon, et surtout la source Bayen, contiennent un *sulfhydrate de sulfure alcalin* et non du *monosulfure de sodium,* ainsi que l'avaient *prétendu* Anglada et M. Filhol.

LES POUSSIÈRES ATMOSPHÉRIQUES;

PAR M. GASTON TISSANDIER.

Le travail que nous avons entrepris a eu surtout pour but de déterminer la proportion des corpuscules solides contenus dans un volume d'air connu et de rechercher la véritable composition chimique des poussières aériennes.

1° *Dosage des poussières en suspension dans l'air.* — L'appareil que nous avons disposé est composé d'un aspirateur à eau qui fait passer l'air extérieur bulle à bulle, à travers un tube à boules de Liebig, contenant de l'eau chimiquement pure, et à travers un tube en U renfermant un tampon de coton-poudre. L'aspirateur, exactement jaugé, permet de connaître le volume de l'air aspiré. Les poussières sont retenues dans l'eau distillée.

Une première expérience a été exécutée le 28 juillet 1870, au centre de Paris, à une fenêtre du laboratoire de l'*Union nationale,* rue Michel-le-Comte, à 3 mètres au-dessus du sol. Le temps était pur, l'air limpide; il avait légèrement plu la veille, les corpuscules aériens étaient peu abondants. En trois jours de temps, nous avons fait passer bulle à bulle, à travers l'eau contenue dans l'appareil de Liebig et le filtre de coton-poudre, 1 mètre cube d'air atmosphérique.

Après l'expérience, l'eau contenant les poussières a été évaporée à siccité à la température de 100 degrés centésimaux dans une capsule de platine très-mince et tarée à $\frac{1}{2}$ milligramme près. Le résidu sec pesait $0^{gr},0060$. Le coton-poudre, servant de témoin, a été dissous dans l'éther, sans laisser traces de substances solides.

Le même dosage a été exécuté à plusieurs reprises dans des conditions atmosphériques différentes. Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Poids de corpuscules contenus dans 1 mètre cube d'air à Paris.

Après une pluie abondante de la veille. (Juillet 1870.)	Après huit jours de sécheresse en été. (Juillet 1872.)	Dans des conditions atmosphériques normales. (Juin à juillet 1870, avril à novembre 1872.)
»	»	$0^{gr},0060$
»	»	0,0075
$0^{gr},0060$	$0^{gr},0230$	0,0080

La quantité de matières solides contenues dans 1 mètre cube d'air à Paris peut varier, d'après ces dosages, de 6 à 23 milligrammes. Pour bien apprécier la valeur de ces chiffres, nous prendrons le chiffre minimum $0^{gr},006$, et nous considérerons une masse d'air de 5 mètres d'épaisseur sur l'étendue du Champ-de-Mars, qui a 500 000 mètres carrés de surface. Cette masse d'air ne renferme pas moins de 15 kilogrammes de corpuscules. On voit à quel chiffre prodigieux on arriverait si l'on faisait un calcul analogue pour l'atmosphère qui baigne Paris tout entier. C'est par centaines de kilogrammes qu'il faudrait parfois compter le poids total de ces corpuscules.

2° *Dimension des poussières.* — Les poussières aériennes ont été mesurées à l'aide d'un micromètre de verre, où 1 millimètre est divisé en 100 parties égales. Elles offrent des dimensions variables ; quand elles sont formées de

débris d'étoffes, de bois, de charbon, elles atteignent parfois une longueur de $\frac{1}{10}$ de millimètre; quand elles sont constituées par des matières minérales, silice, etc., leur diamètre est de $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{1000}$ de millimètre.

3° *Sédiment atmosphérique.* — Les poussières en suspension dans l'air n'y séjournent que sous l'influence de l'agitation de l'air : les plus ténues peuvent sans doute y être maintenues pendant un temps d'une assez longue durée; mais il tombe constamment de l'atmosphère un véritable sédiment; nous avons pu mesurer en quelque sorte l'importance de ce phénomène.

Les expériences ont été exécutées parallèlement, à Paris et aux environs (Saint-Mandé). Dans les deux localités que nous avons choisies, une grande feuille de papier collée, parfaitement lisse, de 1 mètre carré de superficie, maintenue sur un châssis, était exposée à l'airdans une position horizontale; cette surface de papier placée sur un toit bien isolé, de 10 à 15 mètres de hauteur, y séjournait pendant la durée d'une nuit calme.

Le matin, au lever du jour, les corpuscules déposés pendant la nuit, et en partie visibles à l'œil nu, étaient recueillis à l'aide d'un pinceau fin. On en a déterminé le poids à $\frac{1}{2}$ milligramme près; voici quelques-uns des chiffres obtenus :

Poids de la poussière déposée par l'air en douze heures sur une surface de 1 *mètre carré* (temps limpide et calme).

	Paris.	Environs de Paris (Saint-Mandé).
	gr	gr
Première expérience....	0,0015	0,0010
Deuxième expérience...	0,0030	0,0020
Troisième expérience...	0,0035	0,0025

La méthode que nous avons employée ne donne évidemment que des chiffres minimum; car une perte est inévi-

table en recueillant les poussières déposées sur la surface lisse. Ces chiffres n'en acquièrent pas moins une réelle importance si l'on considère une grande superficie. En prenant comme moyenne un poids de sédiment de $0^{gr},002$ tombant en 12 heures sur 1 mètre carré, on voit que, sur une surface comme celle du Champ-de-Mars, c'est un poids de 2 kilogrammes de corpuscules aériens qui se déposent en vingt-quatre heures.

4° *Composition chimique des poussières atmosphériques.* — Nous avons soumis à l'analyse les poussières extraites de l'air par l'aspirateur, ainsi que celles déposées spontanément. Nous avons trouvé qu'elles offrent la composition suivante :

Matières organiques brûlant avec éclat..	25	à	34
Matières minérales (cendres)..........	75	à	66
	100		100

Les réactions opérées sur quelques milligrammes de substance ne pouvaient permettre des dosages. Nous avons reconnu qualitativement dans les cendres des sels solubles dans l'eau, contenant du chlore, de l'acide sulfurique, des traces d'acide nitrique. Nous avons presque toujours décelé dans les matières solubles, dans l'acide chlorhydrique, la présence du fer au moyen de la coloration rose donnée par le sulfocyanure de potassium et quelquefois même par la formation de bleu de Prusse sous l'action du cyanoferrure de potassium. La chaux et la silice ont toujours été reconnues.

Pour confirmer ces résultats, nous avons analysé de la poussière recueillie à une certaine hauteur sur des monuments, et notamment à 60 mètres de haut, dans une des tours de Notre-Dame, où personne, au dire du gardien, n'avait pénétré depuis plusieurs années. Les marches étaient couvertes d'une couche de poussière grisâtre très-

ténue, de 1 millimètre au moins d'épaisseur. Cette poussière ne pouvait avoir été apportée là que par l'air s'engouffrant à travers les étroites ouvertures des fenêtres. Sa composition représente bien celle des corpuscules aériens. L'analyse faite sur 5 grammes a donné les résultats suivants :

Matières organiques	très-combustibles, riches en carbone, brûlant avec éclat		32,265
Matières minérales.	solubles dans l'eau (chlorure et sulfate alcalins et alcalino-terreux, nitrate d'ammoniaque)		9,220
	solubles dans l'acide chlorhydrique...	sesquioxyde de fer.	6,120
		carbonate de chaux	15,960
		carbonate de magnésie, traces de phosphates, alumine, etc.	2,121
	insolubles dans l'acide chlorhydrique (essentiellement formées de silice)		34,334
			100,000

Un grand nombre d'échantillons de poussière recueillis dans diverses localités, aussi bien dans les campagnes que dans les villes, nous ont permis de constater la présence de la plupart des substances ci-dessus, et notamment celle du fer a toujours été manifeste dans une proportion importante.

Conclusion. — D'après les chiffres que nous avons déterminés, on voit que la proportion de matières solides en suspension dans l'air, ou tombant à l'état de sédiment, est assez considérable pour jouer un rôle réel dans la physique du globe terrestre. Nos résultats démontrent que les poussières aériennes sont formées environ de $\frac{1}{3}$ de substances organiques très-combustibles et de $\frac{2}{3}$ de matières minérales. Nous croyons enfin devoir insister particulièrement sur la présence du fer, que nous avons rencontré en proportion notable dans les échantillons de poussières que nous avons examinés. Il y a longtemps déjà que nous

avions cru pouvoir attribuer à ce métal une origine cosmique, mais une telle conjecture devait être confirmée par des observations plus complètes. Après les belles études de M. Nordenskiöld, qui a recueilli de la poussière ferrugineuse cosmique sur les glaces du nord, nous croyons pouvoir affirmer qu'une partie des corpuscules aériens flottant dans l'atmosphère proviennent des espaces planétaires.

RECHERCHES SUR LA THERMO-ÉLECTRICITÉ;

PAR M. E. BUDDE.

I. — Étant donné un point de contact entre deux métaux a et b, on sait qu'en général il y a en ce point une variation brusque du potentiel [1] de l'électricité, de sorte que, si l'on représente la valeur de cette fonction pour les deux métaux par V_a et V_b, on a

$$V_b - V_a = D, \tag{1}$$

D étant une quantité finie dépendant de la nature des deux métaux et de la température des points de contact. Il se peut que la quantité D se compose de deux parties différentes, que nous appellerons E et F. E est produite par la chaleur agissant dans les points de contact; elle est la cause déterminante des phénomènes de la thermo-électricité. L'autre partie F pourrait être provoquée par une attraction élective de la matière des deux métaux, attraction qui pousserait l'électricité positive vers l'un d'eux, l'électricité négative vers l'autre. Pour les actions thermo-

---

[1] J'adopte la terminologie proposée par M. Bertin (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII, p. 559).

électriques d'un système métallique quelconque, cette seconde partie, si tant est qu'elle existe, est absolument sans effet; dans un circuit métallique, on aura toujours

$$\Sigma F = 0,$$

et dans une recherche sur les forces thermo-électriques nous aurons à nous occuper uniquement de la quantité E, comme si l'on avait simplement

$$V_b - V_a = E. \tag{2}$$

On a, selon les formules de Clausius [1], si T exprime la température absolue,

$$E = \varepsilon T, \tag{3}$$

ε étant un nombre dépendant de la différence de constitution des deux métaux *a* et *b*.

Si ces métaux étaient d'une constitution invariable, ε serait une constante, et l'on aurait toujours, si e_{1-2} désigne la force thermo-électromotrice d'une pile thermo-électrique, composée des deux métaux *a* et *b*, les points de contact étant maintenus aux températures T_1 et T_2,

$$e_{1-2} = \varepsilon (T_2 - T_1).$$

Mais l'expérience prouve que cette équation ne se vérifie en général que pour des différences $T_2 - T_1$ plus ou moins petites ; pour quelques-unes des combinaisons connues (Cu — Fe, par exemple) on trouve même des déviations énormes. On en conclut que la constitution des métaux en général change avec la température : ainsi le fer chaud, par exemple, devra être regardé comme un autre métal que le fer froid. Il s'ensuit que le contact de deux parties du même métal, ayant chacune une température

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. XC, p. 513.

différente, peut devenir la source de forces thermo-électromotrices.

Partant, un courant électrique, en passant par un fil échauffé d'un bout, refroidi de l'autre, doit y produire le phénomène que M. Peltier a observé aux points de contact de deux métaux différents, c'est-à-dire un échauffement spécial ou un refroidissement, selon que le fil est traversé par le courant dans une direction ou dans l'autre. Cette conclusion a été vérifiée par M. W. Thomson (1) et M. Leroux (2); on peut donc regarder comme bien établie l'existence des forces thermo-électromotrices que la différence des températures développe dans un fil d'un seul métal.

Je me propose d'appliquer le calcul à ces forces.

II. — D'abord nous mettons de côté les différences fortuites qui se présentent dans presque tous les fils par suite de durcissements ou ramollissements accidentels, les variations de la structure cristalline, etc.; il ne s'agit pas de toutes ces différences préexistantes, mais uniquement de celles que la chaleur elle-même développe dans un fil originellement homogène. Nous supposons donc un fil d'un métal a qui, si toutes ses parties ont la même température, est parfaitement homogène, et nous stipulons en outre que les manipulations de chauffage, etc., qu'on lui fera subir, soient dirigées de manière à ne produire dans ses éléments aucun durcissement ou autre changement de constitution durable. Il est évident que, pour un métal donné, la constitution de chaque partie de ce fil est une fonction de sa température seule. Nous prenons sur ce fil un point de commencement arbitraire et, en négligeant ses dimensions transversales, nous appellerons x la distance comptée le long du fil d'un point quelconque au

(1) *Philosophical Transactions*, t. III, p. 661; 1856.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 258.

point de commencement; nous considérons une partie x_1x_2 du fil. La température absolue de x sera T, celle des deux bouts T_1 et T_2.

Entre x_1 et x_2 il y aura des variations continuelles de la température, par conséquent des variations de la constitution, par conséquent des variations du potentiel. Ces variations peuvent subir une certaine influence de la part de la configuration géométrique du fil; mais on se convaincra facilement que l'effet de cette influence sur les phénomènes thermo-électriques est absolument nul, de sorte que nous pourrons poursuivre nos raisonnements tout comme si les variations du potentiel dépendaient uniquement des susdites variations de constitution. Nous leur trouverons une expression mathématique en supposant pour un instant que le fil x_1x_2 soit porté tout entier à la température $T = 1$, mais de telle manière *que chaque élément dx retienne la constitution qui appartient à sa température* T. Alors on aura un fil qui aura partout la température absolue de 1 degré, mais dont chaque élément aura une constitution différente. Si le fil est abandonné à lui-même, le potentiel variera selon la constitution, et, comme celle-ci dépend uniquement de T, on pourra écrire

$$V = \psi(T), \tag{4}$$

où ψ est le symbole d'une fonction inconnue. Il est évident que chaque métal, voire chaque variété de métal, a sa fonction propre, mais que, pour chaque fil homogène, ψ ne peut contenir que T et des constantes caractéristiques du métal, peut-être aussi des constantes absolues. Il est probable qu'on pourra représenter ψ par une formule empirique

$$\frac{d\psi}{dT} = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 + \dots,$$

analogue à toutes les autres formules empiriques par les-

quelles on détermine les quantités caractéristiques des métaux, comme, par exemple, leur conductibilité pour la chaleur. Les valeurs c seraient des constantes appartenant au métal donné.

Au point x il y a contact entre deux éléments doués originellement des températures T et $T + dT$; il y a donc là une différence de constitution développée par la différence dT, et partant une différence thermo-électromotrice

$$(5) \qquad dE = d\psi.$$

Si maintenant nous supposons que le fil soit rendu à sa température originelle, cette différence sera soumise à la loi de l'équation (3), et l'on aura entre les mêmes éléments la différence

$$(6) \qquad dE = T d\psi.$$

La somme E_{1-2} de toutes les forces thermo-électromotrices ainsi développées entre x_1 et x_2 sera

$$(7) \qquad E_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} T d\psi.$$

D'après les remarques que nous venons de faire sur la nature de la fonction ψ, il est évident que la valeur de cette intégrale dépend, pour chaque métal, uniquement des deux limites T_1 et T_2, et que toujours

$$(8) \qquad E_{1-2} = - E_{2-1}.$$

On a donc ce premier théorème :

La somme des forces thermo-électromotrices, développées par la chaleur dans un fil originellement homogène, dépend pour chaque métal uniquement de la température des deux bouts du fil et non de la distribution de la chaleur entre ces deux bouts.

Pour $T_1 = T_2$ on aura

(9) $$E_{1-1} = 0.$$

Dans un circuit originellement homogène on ne peut, par aucune distribution des températures, provoquer un courant thermo-électrique.

C'est M. Mousson ([1]) qui a trouvé la preuve expérimentale de ce théorème. En chauffant dissymétriquement un fil métallique, il n'obtint aucun courant, tandis que le contraire devrait arriver, si les équations (8) et (9) n'avaient pas lieu.

III. — Supposons maintenant qu'un courant électrique d'intensité I circule dans notre fil. On sait qu'un courant, en passant par un point où existe la différence thermo-électrique E, développe dans l'unité du temps une quantité de chaleur H déterminée par l'équation

(10) $$H = AIE,$$

A étant l'équivalent calorifique de l'unité de travail.

(Il serait commode d'avoir un terme technique pour la quantité H, et comme il y a une certaine analogie entre l'action que le courant produit sur un point de contact où il existe une différence thermo-électrique et entre le phénomène de la polarisation qu'on observe dans le voltamètre ([2]), j'appellerai *polarisation électrothermique* notre quantité H. Naturellement elle sera comptée positivement ou négativement, selon qu'il y aura développement de chaleur ou de froid; et tant qu'il ne sera pas expressément

---

([1]) *Archives de l'électricité*, t. IV, p. 5.

([2]) Dans le phénomène de M. Peltier comme dans celui que présente le voltamètre, le travail du courant provoque lui-même une polarité électromotrice, antagoniste au courant primaire et croissant jusqu'à un certain maximum.

question de la durée, on la supposera toujours déterminée pour l'unité du temps.)

Le courant I qui circule dans le fil x_1x_2 rencontre à l'endroit x une différence $dE = Td\psi$. Par conséquent il y développe une polarisation électrothermique dont la valeur est

$$dH = AIT d\psi, \tag{11}$$

et pour le fil entier

$$H_{1-2} = AI \int_{T'}^{T_2} T d\psi. \tag{12}$$

Cette équation pourrait servir à déterminer la forme de ψ pour les différents métaux, si l'on connaissait un nombre suffisant de valeurs H_{1-2}; mais il n'existe point d'observations de ce genre, et il est évident que longtemps encore elles présenteront des difficultés insurmontables. On ne trouve qu'une seule expérience de M. Leroux, dont on puisse tirer une conclusion approximative : cet auteur a observé que dans un fil de *plomb* de température variable, l'action calorifique d'un courant est sensiblement indépendante de sa direction. On en conclura que, pour le *plomb* et entre les limites de température observées par M. Leroux,

$$H_{1-2} = 0,$$

et par conséquent

$$\psi = \text{const.}$$

Cette conclusion nous servira plus tard; en attendant, nous sommes obligé d'employer la fonction ψ sans la connaître de plus près.

IV. — Et d'abord les équations du § II donnent le moyen de prouver d'une manière très-simple un théorème fondamental de la thermo-électricité expérimentale. Étant donnés trois métaux a, b et c, on forme trois piles thermo-électriques en combinant a avec b, b avec c; c

avec a. Dans chacune de ces trois piles on maintient un point de contact à la température T_1, l'autre à T_2. Nous représenterons par e_{ab} la force thermo-électromotrice de la première, par e_{bc} et e_{ca} celles des deux autres. En outre nous appellerons A le métal a à la température T_2, α le même métal à T_1, $E_{\alpha A}$ la différence thermo-électrique entre α et A, et ainsi de suite. On aura

$$(13)\quad \begin{cases} e_{ab} = E_{\alpha A} + E_{AB} + E_{B\beta} + E_{\beta\alpha}, \\ e_{bc} = E_{\beta B} + E_{BC} + E_{C\gamma} + E_{\gamma\beta}, \\ e_{ca} = E_{\gamma C} + E_{CA} + E_{A\alpha} + E_{\alpha\gamma}. \end{cases}$$

On sait que

$$E_{AB} + E_{BC} + E_{CA} = E_{\alpha\beta} + E_{\alpha\gamma} + E_{\gamma\alpha} = 0,$$

et, suivant l'équation (8),

$$E_{\alpha A} = -E_{A\alpha}, \quad E_{\beta B} = -E_{B\beta}, \ \ldots.$$

Donc, en additionnant les trois équations (13), on obtient

$$e_{ab} + e_{bc} + e_{ca} = 0,$$

ce qui est le susdit théorème. On voit qu'il est démontré pour les limites de température où l'équation

$$e_{1-2} = \varepsilon(T_1 - T_2)$$

n'est plus valable.

§ V. — Considérons maintenant une pile thermo-électrique formée de deux métaux a et b. Pour avoir les conditions aussi simples que possible, nous supposons que l'un des deux points de contact soit maintenu à la température $T = 0$, l'autre à $T = T'$. Nous appellerons la force thermo-électromotrice, développée sous ces conditions, *la force thermo-électromotrice de la combinaison ab à la température* T', et nous la désignerons par e tout court.

Il sera facile de faire la transition de cette pile à une

pile soumise aux conditions ordinaires. Si l'on suppose que le premier point de contact soit maintenu à T_1, le second à T_2, et si l'on nomme e_{1-2} la force développée alors, on aura évidemment

$$(15) \qquad e_{1-2} = e_{0-2} - e_{0-1},$$

$$(16) \qquad e_{1-2} = e_{1-T} + e_{T-2},$$

$$(17) \qquad \frac{de_{1-2}}{dT_2} = \frac{de}{dT'_2}, \qquad \frac{de_{1-2}}{dT_1} = \frac{de}{dT'_1}.$$

Le signe $\frac{de}{dT'_2}$ signifie que dans $\frac{de}{dT'}$ il faut substituer $T' = T_2$; $\frac{de}{dT'_1}$ de même avec $T' = T_1$.

Nous appellerons comme auparavant A le métal a à la température T', α le même métal à $T = 0$; b de même. La force e se compose de trois parties :

1° La différence $E_{\alpha A}$ développée sur le fil a,
2° » E_{AB} » au contact chauffé,
3° » $E_{B\beta}$ » sur le fil b.

Pour déterminer ces trois différences, nous supposerons, comme auparavant, que le système entier des deux fils soit porté à la température primitive de 1 degré absolu et que, en même temps, *la constitution de chaque élément des deux fils soit maintenue à l'état où elle est à la température* T. Il y aura les variations suivantes du potentiel : sur le fil a il commence au premier point de contact par la valeur ψ_α, et de là jusqu'au deuxième contact il varie selon la loi du métal a et finit par ψ_A. Au deuxième point de contact lui-même il saute de ψ_A à ψ_B, et sur le fil b il varie de nouveau continuellement, cette fois selon la loi du métal b, jusqu'à ce qu'il arrive à ψ_β, d'où il revient à ψ_α par une nouvelle transition brusque. Les différences à

considérer seront donc

Sur le fil a, entre deux éléments consécutifs...	$d\psi_a$,
Sur le fil b, »	$-d\psi_b$,
Au second point de contact AB..............	$\psi_B - \psi_A$,
Au premier point de contact $\alpha\beta$.............	$\psi_\alpha - \psi_\beta$,

toutes comptées dans le même sens $a \rightarrow AB \rightarrow b$. Maintenant, si le système est rendu à sa température originelle, ces différences suivront la loi de l'équation (3), et elles seront

Sur le fil a...........	$T d\psi_a$,
Sur le fil b.........	$-T d\psi_b$,
En AB...............	$T'(\psi_B - \psi_A)$,
En $\alpha\beta$...............	o,

et l'on aura

$$(18)\qquad E_{aA} = \int_0^{T'} T\, d\psi_a,$$

$$(19)\qquad E_{AB} = T'(\psi_B - \psi_A),$$

$$(20)\qquad E_{B\beta} = \int_{T'}^{0} T\, d\psi_b,$$

et

$$(21)\qquad e = \int_0^{T'} T\, d\psi_a + T'(\psi_B - \psi_A) + \int_{T'}^{0} T\, d\psi_b.$$

Si l'on différentie cette équation par rapport à T', en remarquant que, pour $T = T'$, $d\psi_a$ devient $d\psi_A$, et $d\psi_b$ également $d\psi_B$, on trouve

$$(22)\quad de = T'\, d\psi_A + T'(d\psi_B - d\psi_A) + (\psi_B - \psi_A)\, dT' - T'\, d\psi_B.$$

Dans cette équation, les quatre termes contenant T' se détruisent, et il reste le curieux théorème :

$$(23)\qquad \frac{de}{dT'} = \psi_B - \psi_A.$$

La valeur de $\frac{de}{dT'}$ peut être considérée comme mesurant la différence de constitution qui existe entre les deux métaux a et b à la température T'.

De (23) il suit

$$(24) \qquad E_{AB} = T' \frac{de}{dT'}.$$

Si donc la combinaison *ab* donne à une température quelconque un maximum de force thermo-électromotrice, la différence électrique entre les deux métaux est justement à cette température égale à zéro, et la force *e* est uniquement formée par les différences développées sur les deux fils eux-mêmes; à des températures au delà du maximum, la force provenant du point de contact chauffé est même opposée à la direction du courant.

Si l'on fait passer par le point de contact AB un courant d'intensité I, on obtient une polarisation électrothermique H de la valeur

$$(25) \qquad H = AIE_{AB} = AIT' \frac{de}{dT'}.$$

Cette équation a été donnée par M. W. Thomson (¹) sous la forme

$$e_{1-2} = \frac{1}{A}\int_{T_1}^{T_2} \frac{H}{T'}\, dT'.$$

Ici j'ai employé ma notation au lieu de celle de M. Thomson; le facteur I manque, parce que M. Thomson suppose I = 1. On voit que cette équation implique l'équation (23).

Malgré cette identité du résultat, je crois que les calculs du précédent paragraphe ont toujours une certaine valeur, parce qu'ils ramènent d'une manière simple et

(¹) *Edinburgh Transactions*, t. XXI, p. 123.

directe les phénomènes en question aux notions de Physique universellement adoptées.

VI. — Dans le § III nous avons donné pour la polarisation électrothermique, développée dans un fil dont les deux bouts sont à T_1 et T_2, la formule (12)

$$H_{1-2} = AI \int_{T_1}^{T_2} T d\psi,$$

et nous avons mentionné l'observation de M. Leroux, d'après laquelle pour le plomb

$$\psi_{Pb} = \text{const.}$$

Il n'est guère probable que ce résultat soit rigoureusement exact, surtout pour des températures excédant celles dont M. Leroux s'est servi dans ses expériences; mais on pourra toujours en conclure qu'entre certaines limites (zéro et 200 degrés) les variations que le ψ du plomb subit par la chaleur sont insignifiantes vis-à-vis des variations de la même fonction chez les autres métaux; et cette remarque peut nous servir à calculer approximativement les valeurs de H_{1-2} pour différents métaux.

Si M est la force thermo-électromotrice de la combinaison *plomb-métal m*, on aura suivant (23)

$$\frac{dM}{dT'} = \psi_m - \psi_{Pb},$$

et l'on pourra regarder, entre les susdites limites, ψ_{Pb} comme sensiblement constant. On aura donc

$$\frac{d_2 M}{dT'^2} = \frac{d\psi_m}{dT'},$$

c'est-à-dire une détermination approximative de $\frac{d\psi_m}{dT}$, et de là

$$H_{1-2} = AI \int_{T_1}^{T_2} T \frac{d_2 M}{dT'^2} dT.$$

Afin d'utiliser cette équation, il faudrait connaître les valeurs absolues de I et M; mais on peut éluder cette difficulté de la manière suivante. Étant donnée une combinaison quelconque xy, dont n est la force thermo-électromotrice, nous appellerons G la polarisation développée par le courant I dans un point de contact xy à la température T_0. Alors on a, selon (25),

$$G = AIT_0 \frac{dn}{dT_0},$$

et par là

$$H_{1-2} = G \frac{\int_{T_1}^{T_2} T \frac{d_2 M}{dT'^2} dT}{T_0 \frac{dn}{dT_0}},$$

et si dans cette équation les quantités M et n sont déterminées par rapport à la même unité, la fraction du côté droit a sa valeur absolue. On pourra donc l'appliquer aux observations d'un même auteur ou à des observations réduites les unes sur les autres, sans s'inquiéter de leurs valeurs absolues.

Nous allons continuer le calcul avec les nombres donnés par M. Gaugain ([1]). Cet auteur a observé les forces thermo-électromotrices de plusieurs combinaisons en maintenant un point de contact à 20, l'autre à t degrés. Il a publié ses résultats en forme de courbes qui, entre 20 et 200 degrés, représentent très-approximativement des équations du second degré. Il trouve les forces thermo-électriques

	$t = 100$.	$t = 200$.
Pb — Fe......	13,3	24,8
Pb — Cu.......	2,8	7,3
Cu — Fe.......	10,3	17,6

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 5.

Ces quantités devraient satisfaire à l'équation (14) qui exige que

$$\text{Pb} - \text{Cu} + \text{Cu} - \text{Fe} = \text{Pb} - \text{Fe}.$$

A 100 degrés on trouve une différence de 0,2; à 200 degrés, de 0,1. La première donne lieu à une petite correction sensible, et nous regarderons comme valeurs corrigées les nombres

	100°.	200°.
Pb — Fe.......	13,2	24,8
Pb — Cu	2,8	7,3
Cu — Fe.......	10,4	17,6

d'où se déduisent les trois équations

$$\text{Pb} - \text{Fe} = 0{,}1865\,(t-20) - 0{,}00027\,(t-20)^2,$$
$$\text{Pb} - \text{Cu} = 0{,}0306\,(t-20) + 0{,}00055\,(t-20)^2,$$
$$\text{Cu} - \text{Fe} = 0{,}156\,(t-20) - 0{,}00032\,(t-20)^2.$$

De là on tire pour le fer

$$\frac{d_2\text{M}}{d\text{T}'^2} = -0{,}00054,$$

et pour le cuivre

$$\frac{d_2\text{M}}{d\text{T}'^2} = +0{,}0011.$$

Pour n nous prendrons la force de la combinaison Cu — Fe, et nous aurons

$$\frac{dn}{d\text{T}'} = 0{,}156 - 0{,}00064\,(t-20),$$

ce qui donne pour zéro

$$\frac{dn}{d\text{T}_0} = 0{,}169.$$

Donc, en nommant G_0 la polarisation produite dans un point de contact cuivre-fer par un courant qui passe à

zéro du cuivre au fer, nous aurons, si nous prenons la température absolue du point de congélation égale à 274 degrés, pour la polarisation que le même courant développe dans un fil de fer en montant de T_1 à T_2,

$$H_{1-2} = \frac{-\int_{T_1}^{T_2} 0{,}00054\, T\, dT}{274 \cdot 0{,}169} G_0 = -0{,}0000058\,(T_2^2 - T_1^2)\, G_0.$$

Pour T_1 et $T_2 = 0$ et $100°$, par exemple, on trouve

$$H = -0{,}38\, G_0\ (^1).$$

On trouve de la même manière pour un fil de cuivre

$$H = +0{,}08\, G_0.$$

Il va de soi que ces résultats, quand même l'équation $\psi_{Pb} =$ const. serait rigoureusement exacte, ne s'appliqueraient strictement qu'aux fils dont M. Gaugain s'est servi dans ses expériences; en outre, ils ne sont pas très-exacts, mais ils donnent toujours une idée de la quantité des polarisations qui se produisent dans les fils originellement homogènes. On voit que ces quantités ne sont pas très-petites par rapport à G_0 ; quant aux variations de température provoquées par les H et G_0, la proportion sera en général plus défavorable aux H, parce que la chaleur produite se répand sur une plus grande étendue de métal.

Pour terminer le calcul, il faudrait qu'on eût des observations calorimétriques sur les quantités G_0 ; il n'en existe point, mais il ne serait pas difficile d'en obtenir pour les combinaisons usitées.

Quant au signe de H, on sait qu'un courant qui passe

---

(1) Le calcul donne $H = -0{,}058$.

(*Note de la Rédaction.*)

du cuivre au fer produit du froid dans le point de contact; G_0 est donc une quantité négative et le signe — chez le fer signifie que le courant développe dans un fil de fer une polarisation positive, s'il va du fer froid au fer chaud; chez le cuivre c'est le contraire qui a lieu.

On peut observer que le signe de la polarisation, pour un métal donné, peut se déterminer par le seul aspect de la courbe qui représente la force thermo-électrique de la combinaison *plomb-métal m*. Si elle a la forme $\frown$, $\frac{d_T M}{dT}$ est négatif, et m se comporte comme le fer; si elle a la forme $\smile$, le métal m se range du côté du cuivre. Tout cela suppose qu'on peut en réalité négliger la variabilité du plomb vis-à-vis de la variabilité du métal m.

VII. — L'équation

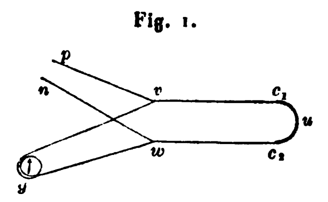
$$H = AIT' \frac{de}{dT'} \tag{25}$$

est celui de nos résultats qui se prête à une vérification expérimentale, non qu'il soit facile ou même possible de mesurer exactement les valeurs de H à un grand nombre de températures différentes; mais elle exige une conséquence tellement caractéristique, que, cette conséquence étant appuyée par l'expérience, on peut regarder l'équation (25) elle-même comme vérifiée d'une manière presque décisive. Elle exige, comme on le voit, que, I étant positif, le signe de H soit le même que celui de $\frac{de}{dT'}$; donc, si la combinaison ab a un maximum de e, il faut qu'au delà de la température de ce maximum H devienne négatif, s'il est positif aux températures plus basses, et *vice versâ*. C'est ce que je me suis proposé de prouver par l'expérience. Voici le principe de mes recherches :

On soude un fil de fer $c_1 u c_2$ (*fig.* 1, p. 224) entre deux fils de cuivre $c_1 v$ et $c_2 w$. Les deux bouts v et w peuvent être mis en rapport : 1° avec les deux pôles p, n d'une pile

voltaïque, 2° avec un galvanomètre g. Supposons d'abord que le contact p, n soit établi. Le courant, en passant par c_1 et c_2, y développera des polarisations opposées. Nous supposons tout d'abord que la polarisation soit positive en c_1, négative en c_2, et nous appellerons Δ l'élévation de température produite en c_2. Ensuite la communication avec p, n sera interrompue et les bouts v, w seront attachés au galvanomètre. Alors le système $g v c_1 u c_2 w$ forme une pile thermo-électrique où la différence 2Δ agit dans les points c_1 et c_2. Par conséquent le galvanomètre marquera un courant i qui peut être regardé comme indice et mesure

Fig. 1.



de la différence 2Δ et qui, si l'on chauffe la partie entourant les points de contact c_1 et c_2, servira à constater les rapports entre H et $T' \frac{dc}{dT'}$. Outre le courant i, il se produira en général des courants thermo-électriques déterminés par les irrégularités de structure et de chauffage dans le système $g v c_1 u c_2 w$; mais il est évident que, si l'on renverse le courant primitif provenant de p, n, tous ces courants accidentels resteront inaltérés, et que la différence 2Δ seule changera de signe : on observera donc, après le renversement, au galvanomètre une différence δ correspondant à $2i$ et à 4Δ. La seule perturbation véritablement à craindre pourrait se produire s'il se formait des courants de chargement, dérivés de pn, car ceux-ci se renverseraient en même temps avec le courant primitif. Il faudra donc arranger l'appareil de manière à pouvoir éliminer les courants de cette espèce. Alors on pourra établir

les contacts alternatifs de *vw* avec *pn* et avec le galvanomètre par une bascule automatique, et l'aiguille montrera des déviations stationnaires faciles à observer.

Le calcul suivant nous donnera une idée des conséquences qui découlent pour ces déviations de l'équation (25) :

Si nous appelons e la force thermo-électrique de la combinaison Cu-Fe, H la polarisation en c_1, la formule (25)

$$H = AIT' \frac{de}{dT'}$$

s'applique directement à notre système. L'élévation de température Δ, développée par H, détermine en c_1 des pertes de calorique causées : 1° par la conductibilité des métaux; 2° par leur rayonnement; 3° par le travail employé à produire le courant i. Parce que Δ est très-petit, on pourra supposer toutes les pertes que c_1 subit dans l'unité du temps proportionnelles à Δ; donc la température de c_1 deviendra stationnaire quand

$$K_1 \Delta = H,$$

où K_1 est une constante. On en déduit selon (25)

$$\Delta = K_2 T' \frac{de}{dT'},$$

où K_2 est une deuxième constante. Le système $g v c_1 u c_2 w$ forme une pile thermo-électrique, dont les températures efficaces sont $T' + \Delta$ et $T' - \Delta$; si l'on appelle l sa force thermo-électromotrice, on aura

$$l = e_{T'+\Delta} - e_{T'-\Delta},$$

suivant la série de Taylor

$$e_{T'+\Delta} = e_{T'} + \Delta \frac{de}{dT'} + \ldots,$$

$$e_{T'-\Delta} = e_{T'} - \Delta \frac{de}{dT'} + \ldots.$$

Deux termes suffisent à cause de la petitesse de Δ. On trouve donc

$$l = 2\Delta \frac{de}{dT'}.$$

Cette équation serait valable, si les deux courants I et i n'étaient pas interrompus par l'action alternante de la bascule ; mais, si les interruptions sont courtes et régulières, la force l et le courant i seront multipliés chacun par une fraction constante, dont la valeur dépend de la durée des communications et des interruptions établies par l'appareil. On trouvera donc, si K_3 est une troisième et K_4 une quatrième constante,

$$i = K_3 \Delta \frac{de}{dT'} = K_4 T \left(\frac{de}{dT'}\right)^2.$$

Dans ce calcul on a négligé :

1° Les différences accidentelles entre la configuration des deux soudures c_1 et c_2, qui feront que la valeur de Δ_2 ne sera pas précisément égale à $-\Delta_1$; mais cette circonstance ne pourra que changer la valeur de la constante K_4 : elle est donc sans importance ;

2° Le changement de la conductibilité électrique produit dans le système $v c_1 u c_2 w$ par le chauffage : cette erreur est insensible, si les fils chauffés sont relativement courts et gros ;

3° Les petites différences de température entre c_1 et c_2 qui exigeraient qu'on substituât dans la formule (25) non pas exactement la température moyenne T' de c_1 et c_2, mais ces températures elles-mêmes : cette erreur est également sans importance ;

4° Les changements de conductibilité thermique et du rayonnement produit en c_1 et c_2 par le chauffage : ils pourraient avoir une influence sensible sur les valeurs de Δ, mais cette influence ne peut guère se calculer.

En tous cas le courant i suivra approximativement la formule

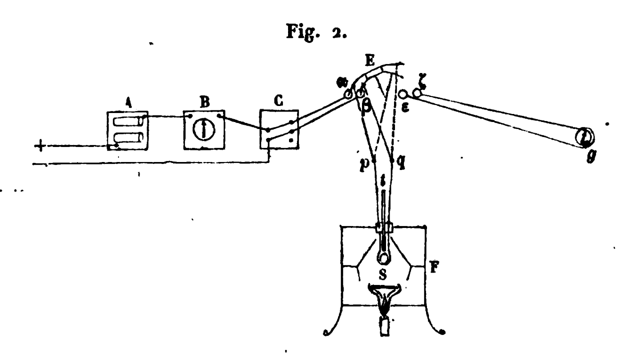
$$i = K_4 T' \left(\frac{de}{dT'}\right)^2;$$

il faut qu'on trouve $i = 0$ à la température du maximum de e, et, si l'on compte les i de façon que K_4 soit positif aux températures ordinaires, $i > 0$ aux températures au-dessus du maximum.

Le dernier point est celui que j'ai signalé comme décisif au commencement du paragraphe; car, si i a le même signe au-dessus du maximum qu'au-dessous, il est évident que H change de signe en passant par la température du maximum, puisque H est proportionnel à $\frac{i}{\frac{de}{dT'}}$.

On remarque enfin qu'on peut remplacer le fil de fer $c_1 u c_2$ par une série de fils de fer et de cuivre, soudés les uns aux autres par ordre alternant; tous les points de contact ainsi intercalés sur le chemin du courant I agiront évidemment dans le même sens. Si leur nombre est égal à n, i sera multiplié par $\frac{n}{2}$.

Fig. 2.



D'après ces réflexions, j'ai disposé l'expérience de la manière suivante (*fig.* 2) :

Le courant de quatre éléments Bunsen passe successivement :

1° Par un rhéostat A ;

2° Par une boussole des tangentes B ;

3° Par un commutateur C ;

4° Dans un interrupteur Foucault E, transformé en bascule. Il est arrangé de manière à faire plonger à chaque oscillation deux fois deux fils isolés dans des godets à mercure $\alpha\beta$ et $\varepsilon\zeta$. Dans la position que lui donne la figure, on voit que les pôles de la pile communiquent par $\alpha\beta$ avec les deux points p, q.

5° p et q sont les bouts de deux fils de cuivre auxquels est attachée une hélice S composée de onze fils de fer et dix fils de cuivre et présentant vingt-deux points de contact actifs. Cette hélice est plongée dans une étuve F, dont on voit la construction dans la figure. La flamme d'un bec Bunsen entre par un orifice pratiqué dans le sol ; le courant ascendant des gaz chauds se rompt contre une tablette en fer ; ensuite il monte dans un entonnoir renversé, au milieu duquel il circule autour de l'hélice S ; il sort par deux petits trous en bas des parois extérieures de l'étuve. Un thermomètre t permet de mesurer les températures de S.

6° Quand l'interrupteur a la position inverse, il établit par ε et ζ la communication entre S et un gazomètre à gros fil g.

La double interruption n'est pas extrêmement commode ; mais elle était nécessaire pour réduire à son minimum les courants de chargement. On voit qu'elle oblige l'interrupteur à mettre en mouvement plusieurs fils. Si l'on fixe un ou deux de ces fils de manière que leurs vibrations deviennent isochrones avec celles de l'interrupteur, ils agissent en régulateurs, et l'appareil travaille avec la plus grande régularité. Pendant des heures entières, la boussole B n'a fait que de très-petites oscillations autour d'une

déviation moyenne qui fut maintenue à 22 $\frac{1}{2}$ degrés dans mes expériences. L'aiguille du galvanomètre, à cause de la durée plus longue de ses oscillations, reste parfaitement stationnaire.

Si l'on remplit d'alcool les deux godets α et β, comme cela se fait ordinairement, l'isolation entre le mercure et les fils plongeurs n'est pas parfaite, surtout quand l'alcool s'est chargé des produits d'oxydation formés par l'étincelle, et l'on obtient au galvanomètre un petit embranchement du courant primaire. C'est pourquoi j'ai rempli d'alcool seulement celui des godets dans lesquels l'étincelle se produisait; l'autre interruption se faisait dans l'air. Mais même ainsi il reste une trace de courant de chargement, dont on peut suivre l'origine en regardant la figure. Afin de pouvoir éliminer cette perturbation, ainsi que l'effet des défauts minimes d'isolation entre les parties mobiles de l'interrupteur, l'hélice S fut d'abord remplacée par une hélice semblable formée d'un seul fil de cuivre et l'appareil mis en mouvement. Je désignerai une fois pour toutes l'une des positions du commutateur par I, l'autre par II et je compterai comme positives les déviations du galvanomètre, si le pôle boréal de l'aiguille va vers l'est. On obtient avec l'hélice de cuivre les déviations suivantes :

Commutateur.	Galvanomètre.
Position I.........	— $\frac{3}{4}$ de degré
Position II........	+ $\frac{1}{4}$ de degré

Il y aura donc une correction de 1 degré à appliquer à nos résultats ultérieurs.

Le thermomètre *t*, bien que rapproché de S, n'en donne pas précisément les températures, surtout quand le courant primaire produit un échauffement général des fils par lesquels il passe; mais cette différence est sans importance, pourvu qu'on puisse déterminer la température que

le thermomètre indique au moment où l'hélice a atteint la température du maximum de e, et que cette indication reste constante. Ce qui est plus grave, c'est que les vingt-deux points de contact n'auront ni tous la même température ni tous exactement la même constitution et par conséquent la même force e. Il s'ensuit que, quand les uns ont déjà atteint la température du maximum, les autres auront encore ou déjà une valeur sensible de $\pm \frac{de}{dT'}$; par conséquent i ne pourra jamais être exactement égal à zéro; mais il ne présentera qu'un minimum très-rapproché de zéro.

Supposons maintenant que le courant primaire soit totalement interrompu, qu'on mette en mouvement l'interrupteur E et qu'on chauffe l'étuve F après y avoir introduit l'hélice S. On obtiendra alors au galvanomètre les courants produits par les irrégularités accidentelles du chauffage. L'expérience démontre que ces courants sont assez forts et irréguliers pendant que la température de S s'élève, surtout quand on agrandit subitement la flamme; mais, quand on est arrivé à des températures à peu près stationnaires, ces irrégularités deviennent moins fortes, et elles disparaissent presque entièrement si on laisse l'étuve se refroidir après l'avoir chauffée à une température très-élevée et bouchée ensuite. C'est donc ainsi que j'ai opéré dans la plupart des expériences où je n'avais pas besoin d'une température trop élevée.

Les courants de l'hélice sont devenus nuls vers 240 à 245 degrés, et cela à différentes reprises; c'est donc là qu'il faut supposer la température moyenne du maximum pour vingt-deux soudures.

J'arrive maintenant aux observations elles-mêmes. Le courant primaire fut établi, l'hélice chauffée, et l'interrupteur commença son travail. J'obtins les résultats suivants :

Température.	Commutateur.	Galvanomètre.
22°	I.....	$-12\frac{1}{4}$
	II....	$+12$
200°	I.....	$+4$
	II....	$+8$
235°	I.....	0 à $+\frac{1}{2}$
	II....	$2\frac{3}{4}$ à 3
241°	I.....	$-\frac{1}{2}$
	II....	$+\frac{1}{2}$
245°	I.....	$-\frac{1}{2}$
	II....	$+1\frac{1}{2}$
252°	I.....	$2\frac{1}{2}$ à 3
		$+\frac{1}{2}$
270 à 274°	I.....	-9
	II....	-2 à 3

Ensuite on chauffa jusqu'à 350 degrés, on boucha l'étuve et on l'abandonna au refroidissement.

Température.	Commutateur.	Galvanomètre.
300 à 290°	I.....	$+3$
	II....	$+11$
255 à 245°	I.....	$+1\frac{1}{2}$
	II....	$+3$
240 à 230°	I.....	$+1\frac{1}{2}$
	II....	$+2\frac{3}{4}$
218 à 200°	I.....	$-2\frac{1}{2}$
	II....	$+1\frac{1}{4}$
160 à 158°	I.....	-5
	II....	$+2$
139 à 137°	I.....	$-6\frac{1}{2}$
	II....	$+4$
24°	I.....	-12
	II....	$+12\frac{1}{2}$

Par une série d'observations préliminaires, j'avais

trouvé que les déviations du galvanomètre étaient sensiblement proportionnelles à l'intensité du courant i entre -8 et $+8$ degrés; entre 8 et 13 degrés il fallait ajouter une correction de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ degrés. Cette correction faite, nous formerons les différences δ qui correspondent au courant $2i$, en soustrayant toujours la déviation de la position I de celle qui appartient à la position II. On remarque, en comparant les signes, qu'alors la correction de 1 degré, dont nous avons parlé page 229, doit être appliquée par voie de soustraction. Ainsi on trouve pour les valeurs de δ entre 22 et 300 degrés :

Température.	δ corrigé.
22 à 24°.........	$+\ 24\frac{1}{4}$ à $24\frac{1}{2}$
137 à 139.........	$9\frac{1}{2}$
158 à 160°........	6
200°..............	$3\frac{1}{2}$
200 à 208°........	$2\frac{3}{4}$
235°..............	$1\frac{3}{4}$ à $1\frac{1}{2}$
230 à 240°........	$\frac{1}{4}$
245°..............	1
245 à 255°........	$\frac{1}{2}$
252°..............	2 à $2\frac{1}{2}$
270 à 274°........	5 à 6
290 à 300°........	$+\ 7$

Cette série ne laisse aucun doute sur l'existence du minimum vers 245 degrés, ni sur le point important, les valeurs redevenues croissantes et le signe positif de δ au delà de 245 degrés.

Pour établir mieux encore ce fait, j'ai poussé le chauffage jusqu'à 400 degrés à peu près. Là je ne pouvais plus employer la méthode du refroidissement, par conséquent les courants irréguliers de la spirale deviennent très-sensibles, et les indications du galvanomètre très-irrégulières. Il n'y avait rien à faire que de noter un plus grand nombre

de déviations pour chaque température, et d'en prendre la moyenne. Voici les points où l'aiguille s'est distinctement arrêtée aux températures suivantes (les moyennes sont prises sans correction).

Température : 320°

Position I.		Position II.	
— 20	— 22 ½	— 13	— 3 ⅓
— 8	— 25	— 8 ½	— 0
— 10	— 22	— 7	— 7
— 13	— 19	— 10	— 8
— 9	— 13	— 13 ⅓	— 5
— 10 ½	— 20	— 9	— 3
— 14	— 20	— 6	+ 3 ½
— 16	— 19	— 2	— 0
— 13	— 17	— 5	— 1
— 10	— 17	— 4	— 1
Moyenne. — 16		— 4 ½	

Température : 350°

Position I.		Position II.	
— 20	— 26 ½	— 16 ½	— 15
— 21 ½	— 20	— 16 ½	— 3
— 34	— 22	— 14 ½	— 5
— 20	— 8	— 13	— 6
— 26	— 14	— 12 ½	— 2 ½
— 28	— 16	— 5 ½	— ½
— 30 ½	— 20	— 14	— 11 ½
— 32	— 27	— 18 ¼	— 0 ¾
— 26 ½	— 29	— 21	— 6
		— 11 ½	— 2
Moyenne. — 23 ½		— 9 ½	

Beaucoup au-dessus de 360°, mais au-dessous du point de fusion du zinc.

Position I.		Position II.	
−35	− 2½	+11	+ 1½
−15	− 4	+12½	+ 5
−27	+ 8½	+ 9	− 5½
−11	− 7½	+10	− 5
−21	− 2	+29½	+ 8
−29	− 1	+ 2	+13½
−21½	−10	+10	− 0½
−20	− 8	+ 6	+15
+ 8	−27½	− 7½	+24
−10½	−16	+14	+29½
Moyenne. − 13		+ 9	

On voit que ces nombres s'accordent parfaitement avec les résultats précédents.

La série entière des expériences fut répétée plusieurs fois, toujours avec le même résultat. Il est donc bien établi que la valeur de i présente un minimum très-rapproché de zéro vers la température du maximum de e, et que la même valeur croît de nouveau au-dessus de la température du maximum sans changer de signe. De là il suit qu'en effet, comme la théorie l'exige, la quantité H change de signe en même temps que $\frac{de}{dT'}$.

Pour établir une comparaison rigoureuse entre nos résultats et l'équation

$$i = K_4 T' \left(\frac{de}{dT'}\right)^2,$$

il faudrait qu'on déterminât la force moyenne e pour les vingt-deux soudures individuelles dont je me suis servi ; ce qui n'est guère possible. Les observations de M. Gaugain nous ont fourni au § VI, pour la combinaison Cu — Fe,

l'équation

$$e = 0,156\,(t - 20) - 0,00032\,(t - 20)^2,$$

d'où

$$\frac{de}{dT'} = 0,156 - 0,00064\,(t - 20),$$

qui donne un maximum de e à 264 degrés au lieu de 240 à 245. Malgré cette différence, l'observation de M. Gaugain se rapproche encore assez de mon résultat pour qu'on puisse faire une comparaison à peu près valable. Si l'on prend $\delta = 24\frac{1}{2}$ degrés pour la température de 240 degrés, et si l'on calcule avec cette base les valeurs de δ pour différentes températures, en s'appuyant sur les trois dernières équations, on trouve

Température.	24°	138°	200°	240°	270°	300°	350°
δ calculé....	$24\frac{1}{2}$	$9\frac{1}{2}$	4	1	0	2	7
δ observé...	$24\frac{1}{2}$	$9\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	5	7	18

L'accord est suffisant vu la différence des températures de maximum et la difficulté de mesurer les δ aux températures élevées. Je regarde donc la vérification comme satisfaisante.

Outre la combinaison cuivre-fer, j'ai encore soumis à l'expérience une hélice argent-zinc ayant douze points de contact. Bien que pour celle-ci la température du maximum soit beaucoup moins élevée que pour la première, l'observation s'est montrée beaucoup plus difficile, parce que les valeurs de e sont très-petites. Partant, on est obligé de se servir d'un galvanomètre très-sensible, et alors les petits courants perturbateurs, qui pour le cuivre-fer étaient presque insensibles, produisent des effets relativement considérables. Néanmoins, j'ai pu constater un minimum de i entre 80 et 120 degrés, et au-dessus de cette température l'accroissement renaissant du même courant i.

Je conclus par deux remarques que sans doute le lecteur aura déjà faites lui-même :

1° Dans mes calculs, j'ai supposé que les métaux sont donnés sous forme de fils ; mais tout ce qui a été dit sur les forces thermo-électromotrices est indépendant de cette forme. Pour un morceau de métal d'une configuration quelconque on arrivera aux mêmes résultats, si l'on remplace les sections transversales du fil par les surfaces isothermes du corps. Quant aux courants et aux valeurs de la polarisation, il faudrait suivre les courbes de courant si l'on voulait appliquer les formules aux conducteurs métalliques d'une forme quelconque.

2° La supposition de l'homogénéité originelle des fils a été conservée partout ; donc les petites irrégularités de structure, qui se trouvent dans tous les fils réels, constituent autant de causes de petites différences entre le calcul et l'expérience.

EFFETS FRIGORIFIQUES PRODUITS PAR LA CAPILLARITÉ JOINTE A L'ÉVAPORATION (1);

Par M. C. DECHARME;
Professeur de Physique à l'École supérieure des Sciences et au Lycée d'Angers.

Dans le cours de mes expériences sur l'ascension des liquides dans les bandelettes de papier spongieux (2), j'ai observé, surtout avec le sulfure de carbone, une particularité

(1) Voir *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 3 novembre 1873, p. 998, première Note; séance du 17 novembre 1873, p. 1157, deuxième Note; séance du 9 mars 1874, p. 696, troisième Note.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 415 (juillet 1873).

qui mérite d'être signalée : d'abord parce qu'elle modifie complétement le phénomène en l'arrêtant, on peut dire avant le terme; ensuite parce qu'il y a là un exemple curieux du passage de la vapeur d'eau atmosphérique à l'état solide; enfin parce que j'y vois d'autre part, si je ne m'abuse, une application nouvelle de la science comme moyen de produire du froid en combinant les effets de la capillarité à ceux de l'évaporation ([1]). Ce fait particulier est devenu le point de départ d'une série de recherches dans une direction jusqu'alors inexplorée.

Expérience fondamentale. — Une bandelette de papier très-spongieux (rose violacé), de 2 centimètres de largeur, était placée verticalement au-dessus d'un vase contenant du sulfure de carbone et plongeait de 1 centimètre dans le liquide ([2]). Au bout de quelques minutes, la capillarité ayant fait monter rapidement le sulfure de carbone à une hauteur de 5 à 6 centimètres, je remarquai alors qu'il se formait sur le papier, d'abord sur sa partie supérieure, une couche d'une matière d'un blanc mat, légère, semi-cristalline et ressemblant à de la neige. La largeur de cette zone allait croissant et descendait jusqu'à 2 centimètres du niveau du liquide sur les deux faces du papier et spécialement sur les bords. L'épaisseur allait aussi en

---

([1]) Les phénomènes de congélation produits par l'évaporation des liquides volatils, et en particulier par l'évaporation du sulfure de carbone, sont connus, et ils sont même utilisés en Algérie pour la production en grand ou pour la production domestique de la glace artificielle. Je n'ai pas à insister sur ce point, l'expérience étant devenue classique depuis longtemps.

([2]) On peut désinfecter le sulfure de carbone sans lui enlever aucune des propriétés physiques qui nous intéressent ici. Il suffit, pour cela, de le mettre simplement en contact, pendant dix à douze heures, avec de la tournure de cuivre; il n'est pas nécessaire d'agiter. Au bout de ce temps, le liquide est devenu complétement incolore et ne possède plus qu'une odeur éthérée qui n'a rien de désagréable. C'est le procédé indiqué, en mars 1874, par M. Yvon, chef des travaux anatomiques à l'École d'Alfort.

augmentant vers la partie moyenne de la zone ; alors l'ascension du sulfure de carbone était complétement arrêtée. (En vase clos, rien de semblable ne se produit; le liquide peut s'élever à plus de 30 centimètres de hauteur dans une bande n'ayant que 2 centimètres de largeur; le tube à expérience ayant 60 centimètres de long sur 3 centimètres de large.) Toutefois l'aspiration capillaire n'en continuait pas moins très-active dans cette zone elle-même, où je ne tardai pas à voir naître et croître des arborescences, toutes perpendiculaires à la surface et aux arêtes du papier. Elles offraient alors, en se groupant, l'aspect en miniature de massifs d'arbres couverts de givre, ou de champignons, ou de têtes de choux-fleurs contiguës. Le phénomène pouvait se continuer pour ainsi dire indéfiniment, pourvu qu'on ajoutât de temps à autre du liquide pour remplacer celui qui se volatilisait alors très-vite, eu égard à l'étendue croissante de la surface d'évaporation (*fig.* 1, p. 266).

Habitué à voir sur les bandelettes soumises à l'expérience des dépôts cristallins, je ne fis pas d'abord grande attention à ce sujet, et je considérai cette espèce de stalactite comme provenant d'une matière en dissolution dans le sulfure de carbone. Pour la reconnaître, je pris quelques fragments de cette substance sur une lame de verre dans le but de l'examiner au microscope. J'étais à peine disposé à l'observer qu'elle était déjà fondue. J'en touchai alors une autre portion sur la bandelette en activité, et je la trouvai glacée. Je ne doutai plus que j'avais affaire à de la glace qui s'était produite dans une circonstance assez singulière, car la température était en ce moment de plus de 20 degrés C. Je m'expliquai la formation de cette gelée blanche par la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique saisie par le froid résultant de l'évaporation du sulfure de carbone sur une grande surface poreuse. Je reviendrai plus loin sur la nature de cette espèce de neige.

Au lieu d'une bandelette simple, on peut employer une

bande pliée en deux, en trois ou quatre dans le sens de sa longueur, ou roulée en flèche; le phénomène du givre est alors plus frappant.

Dans l'expérience faite devant l'Académie des Sciences, lors de la présentation de ma première Note (séance du 3 novembre 1873), M. le Secrétaire perpétuel a employé un petit flacon renfermant du sulfure de carbone et dont le bouchon percé était traversé par du papier buvard roulé en flèche de 10 à 12 centimètres de longueur. Cette disposition permettait au liquide de s'élever dans le papier tenu ainsi verticalement. On put voir, au bout de quelques minutes, la formation d'arborescences très-apparentes qui ont fini par produire autour de la flèche une enveloppe neigeuse continue, une sorte de bourrelet qui, vers la partie inférieure, avait bien 15 millimètres de diamètre (1).

En disposant le papier spongieux de diverses manières, en lui donnant des formes particulières, on obtient des effets très-variés, des colonnes volumineuses et compactes de neige, des espèces de feuilles, des têtes de choux-fleurs assez considérables.

Lorsqu'une expérience a duré environ une demi-heure, on peut recueillir sur un papier de la largeur du doigt plusieurs grammes de givre, très-froid au toucher.

En possession de ces premiers faits, je m'occupai de varier l'expérience de diverses manières, ce qui me conduisit aux remarques suivantes :

Circonstances particulières. — La formation des arborescences s'effectue très-bien dans un appartement, et, chose remarquable, elle est à peine ralentie lorsque le vase,

---

(1) « Pour MM. Chevreul et Dumas, cette expérience semble de nature à rendre compte de certains phénomènes géologiques, tels que les concrétions ferrugineuses et calcaires, dont les formes générales sont identiques à celles des stalactites artificielles dont nous venons d'indiquer la formation. » (*La Nature*, p. 366, 8 novembre 1873.)

le liquide, le papier, le givre sont exposés à l'air libre, en plein soleil, à une température de 35 degrés [1]. Il est vraiment curieux de voir cette glace persister, pour ainsi dire indéfiniment, dans de telles circonstances. Cela se comprend néanmoins : car l'activité capillaire et l'évaporation augmentent avec la température.

Bien plus, en chauffant le liquide lui-même au bain-marie, dans de l'eau à 60 degrés, le phénomène du givre se produit également pendant l'ébullition du sulfure de carbone. Les arborescences, quoique plus rares et plus grêles, sont même plus longues qu'en opérant à froid (*fig.* 4, p. 266).

Lorsque le phénomène de la gelée blanche est commencé sur le papier spongieux, on peut verser une couche d'eau sur le sulfure de carbone qui continue à monter dans le papier et à produire les arborescences. On évite ainsi l'évaporation à la surface du liquide volatil. On peut même verser l'eau avant de plonger le papier, et l'expérience réussit presque toujours, comme s'il n'y avait pas d'eau surnageante. Le papier une fois mouillé de sulfure de carbone devient imperméable à l'eau.

Abaissement de température produit par l'évaporation du sulfure de carbone sur du papier spongieux. — Pour évaluer l'abaissement de température en cette circonstance, on entoure de papier spongieux le réservoir d'un petit thermomètre, et l'on dispose l'instrument de manière que la partie inférieure du papier plonge dans le

---

(1) Le 13 juillet 1874, à $11^h 30^m$, en plein soleil, par une température de $40°,6$, il s'est formé, sur les papiers spongieux, des arborescences aussi rapides, aussi hautes, aussi compactes que celles que j'ai observées dans certains jours humides de l'automne ou du printemps dernier. La température du liquide, qui avant l'expérience était de 24 degrés, est descendue à 18, pendant la production des arborescences et au bout d'un quart d'heure. Le vent était faible et venait du nord-ouest; le baromètre marquait $760^{mm},5$.

sulfure de carbone et que le réservoir soit à 3 centimètres environ du niveau du liquide. La couche de givre se forme, s'épaissit, et le mercure de l'instrument descend en quelques minutes de + 20° à — 15°.

Il suffit même de plonger dans le sulfure de carbone le thermomètre entouré de sa bande de papier et de le retirer aussitôt pour que la couche blanche neigeuse se manifeste, et qu'en moins de deux minutes le mercure descende de + 20° à — 15°, quelquefois à — 17°, si l'on a soin d'agiter l'instrument à l'air. Il est à remarquer que, dans le liquide abandonné à l'évaporation spontanée, le thermomètre sans papier spongieux ne s'abaisse pas à + 5°, la température ambiante étant de 15 à 18 degrés.

En plongeant simplement une bande de papier spongieux dans le sulfure de carbone et la retirant aussitôt, on voit, en vingt ou trente secondes (quelquefois moins) la zone de givre se former, augmenter pendant une minute environ, puis se fondre. C'est là un moyen de constater instantanément, même au soleil, la présence de la vapeur d'eau dans l'air atmosphérique. Par un temps de brouillard, le phénomène est plus prompt, le dépôt plus abondant et le froid plus intense. On a ainsi un *hygroscope* d'une grande simplicité (¹).

Plus le papier est mince et poreux, plus l'activité capillaire est grande et le refroidissement rapide. Avec le papier à filtre ordinaire, gris ou blanc, l'expérience réussit bien; mais mieux encore avec le papier rose violacé très-spongieux.

Il est rare que le givre descende jusqu'au niveau du liquide dans le vase, car les lourdes vapeurs du sulfure de

(¹) On pourrait même, avec certaines précautions, employer ce moyen pour mesurer la quantité absolue d'humidité contenue dans un volume donné d'air. Ce serait un véritable *hygromètre à poids*.

carbone occupent la partie du vase qui surmonte le niveau; là où l'air et par conséquent la vapeur d'eau n'ont pas accès, il ne peut se produire de givre, à moins que le vase ne soit très-large et le niveau peu éloigné des bords, ou le froid extérieur assez intense.

Congélation de l'eau. — Il est facile de passer des expériences précédentes à la congélation artificielle de l'eau. Pour l'opérer rapidement, il suffit d'enrouler d'une bandelette simple de papier spongieux un petit tube de verre mince, de la grosseur d'un tuyau de plume, contenant un peu d'eau (2 à 3 centimètres de hauteur), de le plonger dans le sulfure de carbone et de le retirer immédiatement pour l'abandonner à l'air. La congélation de l'eau se fait alors en deux minutes (à la température de 15 degrés). Une seconde immersion est quelquefois nécessaire quand l'air est sec et la température supérieure à 20 degrés.

Si l'on fait l'expérience dans un tube de 1 centimètre de diamètre, il faut que l'aspiration capillaire et l'évaporation soient continuées pendant un temps plus long. Pour cela, on dispose le papier de manière que le maximum de froid, cause des arborescences, se produise vers le milieu de la colonne d'eau, le papier plongeant de 1 centimètre dans le sulfure de carbone. Si la colonne d'eau avait plus de 5 centimètres de longueur, il faudrait faire, à hauteur convenable, une seconde prise de liquide volatil, ou une seule prise un peu au-dessus de la première moitié (disposition que l'expérience apprend facilement à réaliser), ou placer le tube horizontalement, la prise étant en dessous, à 2 ou 3 centimètres du tube.

Au bout d'un quart d'heure ou d'une demi-heure, on obtient un beau cylindre de glace, de la grosseur du doigt. Si l'on active cette évaporation par ventilation ou avec la machine pneumatique, les effets sont beaucoup plus rapides et plus intenses. Je m'occupe de rechercher un moyen com-

mode de condenser la vapeur de sulfure de carbone et de rendre l'opération pratique ([1]).

Il serait préférable d'employer, dans les expériences de cette nature, au lieu de tubes en verre, des tubes métalliques conduisant mieux la chaleur et par conséquent favorables à un refroidissement rapide.

Lorsque le diamètre du tube est trop large pour les moyens employés, la congélation de l'eau ne se fait que contre les parois.

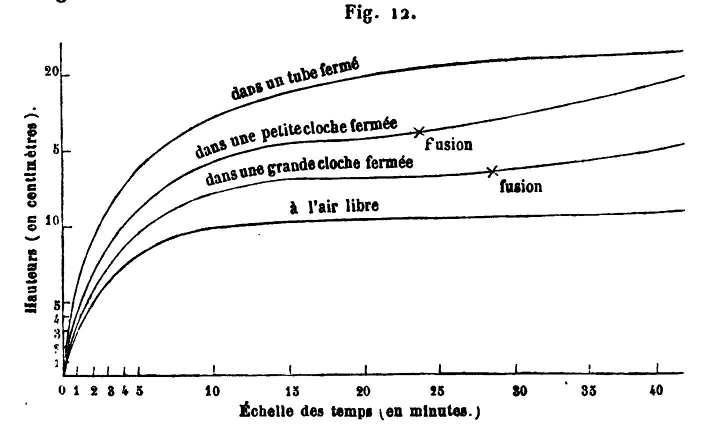
Hygromètre à congélation. — Sur une glace bien plane on met un petit flacon renfermant du sulfure de carbone ; on y plonge une bande de papier spongieux, pliée en deux ou trois, dans le sens de sa longueur (afin qu'elle se tienne verticale), et l'on recouvre le tout d'une cloche en verre à bords rodés et enduits de suif ; en un mot, on enferme hermétiquement de l'air sous une cloche de volume déterminé. Des arborescences se forment sur les arêtes du papier ; mais elles sont rares et grêles ; sur les faces on en voit très-peu. Au bout de dix, de vingt ou de quarante minutes, selon la capacité de la cloche et le degré d'humidité de l'air confiné, les arborescences se fondent, disparaissent, l'eau de fusion se répand sur le papier spongieux, et le sulfure de carbone, un instant arrêté dans son mouvement capillaire, poursuit sa marche ascensionnelle. Ce mouvement peut être représenté par une courbe qui offre pendant le temps de la congélation de la vapeur d'eau atmosphérique une partie sensiblement horizontale (*fig.* 12, p. 244).

Cette partie horizontale, dont la longueur varie avec la

([1]) On pourrait peut-être utiliser ces effets pour localiser le froid et produire l'insensibilité sur un point déterminé : par exemple, en se servant de compresses en papier spongieux imbibé d'un liquide très-volatil, comme l'éther, ou le chloroforme. Ce mode d'emploi des liquides anesthésiques en serait un complément désirable.

quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air, peut donner la mesure de l'humidité relative; car si petite que soit la capacité de la cloche, un litre, par exemple, il s'y forme toujours quelques arborescences, ou au moins du givre, çà et là, sur les bords du papier, et cette espèce de duvet glacé ne disparaît que quand toute l'humidité est absorbée et congelée.

Fig. 12.



D'après cela, il semble possible de mesurer, sinon avec une exactitude absolue, mais d'évaluer au moins approximativement, d'une façon très-simple, la quantité de vapeur d'eau contenue dans un volume d'air toujours le même dans les diverses expériences, et d'obtenir ainsi, au moyen de quelques observations comparatives avec les hygromètres ordinaires, l'état hygrométrique de l'air à un moment donné.

On pourrait, imitant les arborescences, peindre en blanc des bandes de papier spongieux, plus ou moins chargées de givre; on aurait ainsi une échelle graduée empiriquement, servant de terme de comparaison pour évaluer par un chiffre correspondant la quantité absolue ou relative de la vapeur d'eau atmosphérique, par un

moyen analogue à celui que l'on emploie pour évaluer les degrés ozonométriques sur l'échelle des teintes données par Schœnbein.

Aux observations qui précèdent j'ajouterai la remarque suivante, qui établit une corrélation entre l'état hygrométrique de l'air et la quantité d'arborescences formées sur les papiers spongieux dans les conditions précitées. Par un froid de 3 degrés (3 décembre 1873), j'ai remarqué qu'il se produisait, en cette circonstance qui paraissait favorable, beaucoup moins d'arborescences sur le papier que précédemment par une température de + 10 à + 12 degrés. Cela tenait, comme je m'en suis assuré, à ce que dans le premier cas l'air était relativement sec, l'humidité s'étant précédemment déposée en grande partie à l'état de gelée blanche sur les corps préalablement refroidis par le vent glacé du nord.

Je m'occupe de rechercher la relation qui peut exister entre le poids des arborescences produites au bout d'un temps donné, sur le papier d'un *évaporomètre* au sulfure de carbone, le volume du liquide évaporé et l'état hygrométrique de l'air, ou la tension de la vapeur d'eau atmosphérique.

En dirigeant sur le papier spongieux, plongeant dans le sulfure de carbone, le jet d'un pulvérisateur, contenant de l'eau pure, on n'active pas la formation des arborescences, au contraire; mais si l'on pulvérise le sulfure de carbone lui-même, le jet projeté sur le papier spongieux y détermine immédiatement un cercle de givre qui va en croissant avec le temps. Le même jet de sulfure de carbone pulvérisé, dirigé sur la boule nue d'un thermomètre, y produit aussitôt du givre, puis des arborescences durables, toutes normales à la surface de la boule, et un abaissement de température qui va jusqu'à — 22 degrés (la température ambiante étant de 10 à 12 degrés).

Sur une lame de verre, les arborescences que l'on obtient de cette manière se conservent assez longtemps pour qu'on puisse facilement, avec quelques précautions, les observer intactes au microscope.

Effets des matières en dissolution. — Lorsque le sulfure de carbone tient en dissolution des substances solides, telles que du soufre, du phosphore, de la résine, du caoutchouc, etc., il n'en produit pas moins, en s'évaporant sur le papier spongieux, le phénomène des arborescences glacées; seulement celles-ci contiennent des quantités plus ou moins grandes de la matière dissoute, sans que leur forme en soit essentiellement modifiée. Ainsi, avec le *soufre*, en solution faible, les sommets seuls des arborescences les plus hautes sont d'un jaune clair; et après fusion on voit çà et là, sur le papier, de légères traces de soufre (moyen simple et rapide de vérifier la pureté du sulfure de carbone).

Lorsque la solution est saturée, toutes les arborescences sont entièrement jaunes et conservent, après fusion de la partie aqueuse congelée, la forme presque complète, mais très-fragile, des arborescences totales [1].

Avec le *phosphore*, tant que le papier spongieux touche au liquide, l'inflammation spontanée (feu fénian) n'a pas lieu. Ce n'est qu'après l'épuisement du dissolvant qu'elle se produit, en commençant par la partie la plus éloignée des arborescences, dans lesquelles se manifeste une vive déflagration.

Quand le liquide volatil renferme de la *résine* ou du *caoutchouc*, les arborescences sont, dans le premier cas, basses et serrées; dans le second, jaune-clair si le caoutchouc est vulcanisé, assez serrées et un peu plus petites qu'avec le sulfure de carbone pur.

---

[1] Le soufre s'y cristallise à la longue.

L'*essence de térébenthine*, les *huiles* en général, dissoutes dans le sulfure de carbone, ralentissent considérablement l'évaporation ; par suite, les arborescences sont faibles dans ces circonstances et ne retardent que peu de temps le mouvement ascensionnel du liquide qui, en les traversant, les fait fondre bientôt.

Lorsqu'on ajoute très-peu d'*iode* au sulfure de carbone, on obtient, avec la dissolution violacée qui en résulte, des arborescences assez longues, mais grêles d'abord, qui apparaissent après une demi-minute sur le papier spongieux. Elles blanchissent au bout d'une minute environ, augmentent alors très-rapidement de volume, deviennent touffues et restent blanchâtres au sommet, brunâtres en dessous. En cinq minutes, le liquide ayant atteint une hauteur de 5 centimètres au-dessus du niveau, les arborescences, toutes très-jolies alors, sont blanches au sommet et ressemblent à des arbres en miniature dont les sommets seulement seraient couverts de neige. Au bout d'un quart d'heure, on a des massifs compacts.

Dans l'expérience qui vient d'être décrite, le papier spongieux était incliné ; les arborescences fixées à la face inférieure étaient plus grêles que celles de la face supérieure et beaucoup plus allongées ; plusieurs atteignaient une longueur de 6 à 8 millimètres. Les sommets des arborescences ont commencé à blanchir vers la partie la plus élevée du papier. A la fin de l'expérience, c'est-à-dire quand le liquide tendait à s'épuiser ou que le niveau avait beaucoup baissé, les arborescences les plus haut placées commençaient à noircir les premières, par suite de la fusion du givre ; celles du milieu restaient encore blanches, tandis qu'en bas elles étaient violettes. On a donc à la fois sur le même papier, à un certain moment, des arborescences dont les unes sont noires, d'autres blanches et les autres violettes. Quand le liquide est épuisé et que

tout le givre est fondu,, il reste sur le papier des arborescences d'un gris très-foncé, presque noir (d'iode), mat, qui conservent assez longtemps, quoique très-fragile, la forme primitive. On a ainsi de l'iode arborescent.

Si à la dissolution précédente on ajoute du *soufre*, on a de très-belles arborescences, roses au pied, violettes au sommet; bientôt ces sommets deviennent blanchâtres, puis noirs.

En ajoutant au sulfure de carbone un peu de *brome*, on a une dissolution de couleur carmin qui donne lieu à des arborisations très-basses, très-petites, de couleur jaune d'ocre sur les bords du papier; quelques-unes sont jaune blanchâtre; l'ensemble tire sur le jaune orangé. Quand le phénomène des arborescences est complet, celles-ci forment des massifs touffus de couleur rousse dont le sommet est blanchâtre. Après fusion du givre, il reste sur le papier un léger résidu de soufre coloré en jaune orangé.

On comprend, d'après ce qui précède, qu'en ajoutant au sulfure de carbone différentes substances colorantes, soit isolément, soit simultanément, on puisse obtenir des arborescences de nuances très-variées, au sommet desquelles la présence du givre se manifestera toujours, à un moment donné, par une teinte blanchâtre.

Effets produits avec divers corps poreux. — Parmi les divers corps poreux soumis à l'action capillaire du sulfure de carbone (papiers de diverses natures : fils, mèches, ouate, amadou, moelle de sureau, éponge, amiante, etc.), le *charbon de bois* ordinaire a présenté un intérêt particulier : d'abord il fait entendre des craquements très-forts, analogues à ceux qui se produisent lorsqu'on l'allume sur le réchaud. Ici c'est l'effet inverse, c'est-à-dire le refroidissement subit, qui détermine des contractions brusques, suivies quelquefois de la rupture du morceau. De plus, la disposition des arborescences glacées correspond

aux ouvertures des vaisseaux capillaires terminaux ou latéraux, en sorte qu'elles sont placées en couronnes concentriques à l'extrémité du charbon, et rangées parallèlement, suivant les génératrices du cylindre, sur la surface latérale. Dans tous les cas, elles sont constamment *normales* aux surfaces qui leur servent de base.

Le *fusain* produit des effets analogues.

Le charbon des cornues à gaz, les crayons carrés qui servent à l'éclairage électrique, les clous à fumer ne donnent pas lieu à la congélation de la vapeur d'eau atmosphérique.

Les petits végétaux, particulièrement les mousses, sur lesquels on a versé du sulfure de carbone, se recouvrent en quelques instants d'une couche de gelée blanche d'un très-bel effet durant plusieurs minutes.

Liquides qui produisent des arborescences sur les corps poreux exposés à l'air libre. — Les liquides capables de produire, comme le sulfure de carbone, le phénomène des arborescences sur les papiers spongieux sont, jusqu'à présent, le *chloroforme,* les *éthers sulfurique, bromhydrique* et *iodhydrique.* Il est très-probable que l'éther *chlorhydrique* produirait les mêmes effets que les précédents. L'*éther chlorhydrique chloré* a aussi donné des arborescences, mais très-faibles. Il n'est pas douteux que, parmi les liquides nombreux dont le point d'ébullition est inférieur à 50 degrés, il ne s'en trouve plusieurs jouissant aussi de la même propriété, tels que les suivants :

	Point d'ébullition.		Point d'ébullition.
	o		o
Chlorure de cyanogène.....	12	Éther méthylchlorhydrique.	30,5
Chlorure de bore.........	16	Éther méthylbromhydrique.	13
Éthylamine...............	18,7	Éther méthyliodhydrique...	50
Triméthylphosphène.......	42	Éther méthylsulfhydrique..	41
Aldéhyde vinique	21	Éther méthylformique.....	31
Iodal.................. ..	25	Mercaptan méthylique.....	21
Mercaptan....	36	Éther propylchlorhydrique.	40
Éther azoteux...	21	Oxyde d'éthylène.........	13,5
Éther formique........ .	53	Hydrure d'amyle...	30
Méthylal.................	42	Amylène.................	39
Éther méthylique bichloré .	30	Crotonylène..............	18

Quant à la forme des arborescences produites par les divers liquides, elle varie sensiblement de l'un à l'autre. Celles qu'on obtient avec le *chloroforme* semblent plus rapprochées des figures cristallines de la gelée blanche naturelle que celles du sulfure de carbone. Les premières se terminent souvent en pointes cristallines un peu translucides (*fig.* 11, p. 266).

Avec l'*éther sulfurique* rectifié ([1]), les pointes extrêmes sont comme des épines implantées parallèlement, quelquefois d'un seul côté d'une espèce d'axe et suivant un angle constant qui paraît être de 60 degrés (*fig.* 8, p. 266). Lorsque les cristaux sont groupés, la figure arborescente qui en résulte ressemble à un buisson d'épines sèches (*fig.* 10, p. 266).

Les arborescences produites par l'*éther bromhydrique* présentent, à leurs extrémités, des pointes cristallines

---

([1]) L'éther alcoolisé du commerce ne produit pas d'arborescences et se colore en rose quand le papier spongieux rose violacé y a séjourné quelques instants. Ce résultat donne un moyen très-simple de constater la présence de l'alcool dans l'éther, la matière colorante de ce papier étant soluble dans le premier liquide et insoluble dans le second. Ce procédé peut être généralisé pour d'autres mélanges en employant une matière colorante soluble dans l'un des composants et insoluble dans l'autre.

très-apparentes, surtout vers la fin du phénomène, c'est-à-dire lors de l'épuisement du liquide (*fig.* 9, p. 266).

Avec l'*éther iodhydrique*, les arborescences sont assez belles et analogues à celles du sulfure de carbone; elles sont, comme le liquide, de couleur brun foncé; à la fin, elles deviennent blanches, en commençant par la partie supérieure du papier, le liquide s'évaporant peu à peu et ne laissant que le givre teinté en rose à la partie inférieure. Nous verrons plus loin la conséquence de ce fait et de ses analogues précédemment cités.

L'envahissement du papier par le liquide et la formation des arborescences se voient sous le microscope comme avec le sulfure de carbone.

Jusqu'ici aucun liquide n'a produit des arborescences sur papier spongieux d'une manière aussi prompte et aussi intense que le sulfure de carbone, dont le point d'ébullition (48 degrés) est cependant supérieur à celui de l'éther (35 degrés), et dont la tension de vapeur (302 millimètres à 20 degrés) est moindre que celle de l'éther (432 millimètres à 20 degrés), d'après M. Regnault.

J'ajouterai toutefois que les effets frigorifiques produits sur le thermomètre à boule entourée de papier spongieux ont été à peu près les mêmes (de — 17 à — 19 degrés) pour le sulfure de carbone, l'éther sulfurique et l'éther bromhydrique. Le chloroforme n'a déterminé qu'un abaissement de 8 degrés, dans les mêmes conditions, et cependant les arborescences auxquelles donne lieu ce dernier liquide sont plus promptes à se former, plus nombreuses et plus hautes que celles qui se produisent par le moyen de l'éther sulfurique rectifié.

Mode de formation des arborescences. — Lorsqu'on examine à l'aide du'n microscope de faible grossissement (30 à 40 fois en diamètre) les sommets de ces arborescences en voie de développement, on y aperçoit un mou-

vement qui ne ressemble en rien à celui des cristallisations que l'on projette au microscope solaire : c'est comme une pâte humide en fermentation rapide; il s'y fait des soulèvements, suivis d'éboulements, d'affaissements. On y voit des espèces de têtes qui s'élèvent, puis s'abaissent pour reparaître de nouveau dans le voisinage, et parfois avec une vitesse telle, que l'œil a peine à suivre les différentes phases de ce phénomène qui n'a de limite que l'épuisement du liquide (*fig.* 2 et 3, p. 266). Il résulte de ce mode de développement que les arborescences n'offrent rien de cristallin, bien qu'elles aient entre elles, pour les divers liquides, une grande similitude de port et de structure ([1]). Lors de l'épuisement du liquide, les branches terminales des arborisations laissent voir de petites pointes cristallines encore opaques et comme efflorescentes; puis vient la fusion, dont l'observation microscopique n'est pas non plus sans intérêt.

On peut projeter les arborescences soit au microscope solaire ou photo-électrique, ou à la lumière Drummond, ou simplement avec le nouvel appareil de M. Duboscq, à miroir incliné à 45 degrés, lequel donne un grossissement qui suffit, en général, pour cet effet. Les particularités de ce phénomène, jusqu'à l'ombre des lourdes vapeurs du sulfure de carbone, en font une expérience de cours des plus intéressantes. On y saisit, pour ainsi dire, la nature sur le fait, car on *voit* réellement *pousser* ces espèces de végétations éphémères.

Nous avons vu précédemment que les arborescences sont toujours disposées perpendiculairement aux arêtes ou aux surfaces sur lesquelles elles reposent. Nous pouvons maintenant nous rendre compte de ce fait en observant au

---

([1]) Dans les *fig.* 5 et 6, p. 266, le grossissement est de 10 fois en diamètre.

microscope comment s'opère l'envahissement des filaments de papier spongieux par le liquide. On voit, en effet, des gouttelettes se former le long de chacune de ces fibres : chaque gouttelette devient le siége d'une évaporation rapide; l'humidité de l'air y afflue, comme la vapeur sur les parois froides; elle s'y congèle. Le liquide l'envahit et l'amoncellement se continue plus ou moins irrégulier sur la base primitive, normalement au papier.

Nature des arborescences. — Jusqu'ici nous avons admis, sans discussion, la nature purement aqueuse des arborescences dont il a été question. Telle n'est pas cependant l'opinion de M. Berthelot, qui admet que la substance produite par l'évaporation du sulfure de carbone à l'air est un véritable *hydrate*. Il doit en être de même pour les autres liquides (1). A l'occasion de mes diverses Communications sur ce sujet à l'Académie des Sciences, le savant chimiste a toujours fait ses réserves, auxquelles j'opposerai, avec tout le respect que je dois à une telle autorité scientifique, l'autorité des faits qui vont suivre.

Il est certain que si l'on prend cette neige au moment où l'ascension capillaire du liquide est en pleine activité, et qu'on l'analyse, on la trouvera composée de sulfure de carbone et d'eau. Elle a d'ailleurs l'odeur (un peu affaiblie à la vérité) et la saveur brûlante du sulfure de carbone, plus ou moins mêlé d'eau. Mais si l'on attend que le liquide (visible au microscope sur les arborescences de la base au sommet) se soit évaporé, alors l'odeur et la saveur

(1) D'autre part, M. Isidore Pierre dit, au sujet de l'éther chlorhydrique : « Si les bouchons des appareils qui en contiennent perdent un peu, et s'ils sont légèrement humides et froids, il se produit, à leur surface, une espèce de neige blanche, cristalline, exhalant l'odeur de l'éther chlorhydrique, et qui paraît être un *hydrate de cet éther*. »

deviennent nulles. Au moment de la fusion, laquelle a toujours lieu à la température zéro (1), on n'a que de l'eau pure.

Ainsi : 1° le *point de fusion* des arborescences correspond exactement à la température zéro, qu'elles aient été produites par le sulfure de carbone, ou le chloroforme, ou les éthers bromhydrique ou iodhydrique; 2° la *saveur* de cette neige est nulle, *au moment de la fusion*, c'est-à-dire après *évaporation complète* du liquide volatil dont elle est constamment imprégnée durant son accroissement; 3° son *odeur* est également nulle lors de la fusion; 4° la densité de l'eau de fusion est la même que celle de l'eau pure à température égale.

Si, malgré ces faits qui me semblent probants, on admettait la formation d'un hydrate dans ces circonstances, il faudrait conclure que ce composé est très-instable et se détruit dès que le liquide volatil s'est évaporé à la surface de cet hydrate; mais ce qui semble moins probable encore, c'est que tous les hydrates correspondant aux divers liquides auraient tous leur point de fusion à la température de la *glace fondante*.

Aux preuves qui précèdent on peut encore ajouter les deux suivantes :

La première se tire de la décoloration des arborescences produites par le sulfure de carbone contenant de l'iode ou

---

(1) Je suis parvenu à produire les arborescences sur la boule nue d'un thermomètre très-sensible et très-exact, après l'avoir préalablement refroidie à 10 ou 15 degrés, à l'aide de papier spongieux imbibé du liquide en expérience ou en dirigeant sur la boule de l'instrument le jet d'un pulvérisateur contenant ce liquide. Dans cette expérience, lorsqu'on est arrivé à produire l'abaissement maximum de température, il y a un temps d'arrêt dans la marche du thermomètre, intervalle qui peut durer plus d'une minute, temps durant lequel le liquide s'évapore sans se renouveler. Les arborescences restent encore imbibées du liquide jusqu'au moment de leur fusion. Alors seulement elles n'ont ni odeur, ni saveur.

du brome en dissolution, ou par l'éther iodhydrique. Nous avons vu, en effet, pour ne parler que du dernier, que, par suite de l'accroissement du givre, les arborescences, toutes d'un rose rougeâtre d'abord, se décolorent, peu à peu, en commençant par la partie supérieure du papier ; en sorte qu'à la fin il n'y a plus que les arborescences inférieures, près du niveau du liquide, qui soient encore colorées ; les autres sont devenues successivement blanches ou au moins d'un rose très-clair. Ces changements de couleur des arborescences sont incompatibles avec l'hypothèse d'un hydrate.

La seconde est déduite de la comparaison des formes de la gelée blanche naturelle et des arborescences artificielles. Nous allons entrer à ce sujet dans quelques développements.

Comparaison des formes de la gelée blanche et du givre naturels avec celles des arborisations artificielles. — En comparant les formes si variées de la gelée blanche et du givre naturels aux arborescences glacées qui se produisent par évaporation de certains liquides très-volatils, sur les papiers spongieux exposés à l'air libre, je trouve entre ces formes de grandes analogies qui viennent ajouter une nouvelle preuve en faveur de la nature purement aqueuse de cette neige.

Lorsqu'on opère sur le sulfure de carbone, par un temps bien favorable à la production du givre artificiel, et que l'on observe au microscope sa formation, puis le développement successif des arborescences, on voit sur les sommets de celles-ci un mouvement confus, rapide, qui a été précédemment décrit. A mesure que l'activité capillaire se ralentit, soit par abaissement du niveau du liquide ou par épuisement de celui-ci, soit par retrait du papier hors du vase, on voit se former, surtout dans les moments qui précèdent la fusion et aux extrémités des arborescences, de

petites pointes cristallisées dont les formes sont semblables à celles de la gelée blanche naturelle (*fig.* 13′ et 19′, p. 267).

Si l'on emploie le chloroforme, le phénomène est à peu près le même; avec les éthers sulfurique, bromhydrique et iodhydrique (le premier surtout), les pointes cristallines et translucides ressemblent tout à fait à certaines cristallisations que l'on observe parfois sur les vitres des appartements (*fig.* 19 et 19′, p. 267).

En général, quand les circonstances atmosphériques ne permettent au givre de se former que très-lentement, c'est-à-dire quand on se rapproche des conditions naturelles, on voit sur le papier de rares et grêles arborescences, dont l'accroissement est pour l'ordinaire invisible au microscope dont le grossissement ne dépasse pas 40 diamètres, et ces formes se rapprochent beaucoup de celles de la gelée blanche naturelle présentant, comme celle-ci, des figures en éventail (*fig.* 16, p. 267).

Si l'on pouvait assister, l'œil armé d'un puissant microscope, à la formation de la gelée blanche naturelle, on verrait, sans aucun doute, l'accroissement se produire d'une manière semblable à celle que nous apercevons sur les corps poreux qui sont le siége d'une évaporation rapide des liquides volatils cités plus haut, et d'une condensation abondante de la vapeur d'eau atmosphérique.

L'accroissement de la gelée blanche naturelle se fait aussi par le sommet, comme pour les arborescences artificielles. En voici une preuve : durant les quatre jours consécutifs de gelée blanche observée les 8, 9, 10 et 11 décembre 1873, j'ai pu remarquer, sur une planche de bois récemment peinte et placée horizontalement, des formes en éventail, en collerettes, qui, n'ayant pas fondu pendant le jour, ont reçu les lendemain et surlendemain des accroissements successifs très-marqués, sans changer de forme (*fig.* 16, p. 267).

Dans ces mêmes circonstances, sur les brins d'herbe, sur les feuilles de rosier, les arborescences de gelée blanche naturelle étaient, comme sur les papiers spongieux, toutes perpendiculaires aux arêtes ou aux surfaces, planes ou courbes, qui leur servaient de base. Sur les toiles d'araignée, on voyait de petites arborescences formant autour de chaque fil une enveloppe continue hérissée en tous sens. Les bords des feuilles des arbustes étaient aussi complétement frangés de givre; le dépôt était moins abondant sur les faces que sur le pourtour du limbe des feuilles, comme on l'observe aussi sur les papiers spongieux couverts de givre artificiel (*fig.* 18 et 18', p. 267).

Le *givre* naturel proprement dit, qui se dépose sur les rameaux des arbres dans certaines circonstances atmosphériques, se rapproche tout à fait du givre artificiel. Dans les deux cas, les dépôts entourent complétement les corps qui en sont le siége; ils se montrent aussi irréguliers, non cristallisés, assez semblables à des concrétions calcaires, à des stalactites; souvent le givre naturel est presque aussi opaque, aussi mat que le givre artificiel.

La *glace* elle-même, lorsqu'elle est produite pour la consommation alimentaire, se présente en masses compactes et translucides dans les carafes frappées, et en amas opaques et amorphes lorsqu'elle doit être mangée à l'état de glace sucrée et aromatisée. Les petits cristaux de glace, au fur et à mesure de leur formation, ont été cassés par la rotation alternative de la sorbétière contre les parois de laquelle se fait la congélation; sans cette précaution, la glace aurait l'inconvénient d'être croquante.

Le *grésil* est quelquefois d'un blanc presque mat à la surface, quoique cristallin au centre.

Il en est de même de la *grêle*.

Le *névé* des glaciers est aussi d'un blanc plus opaque que la neige ordinaire, sans doute parce qu'il provient,

non-seulement de la neige qui tombe, mais de la condensation et de la congélation de la vapeur d'eau atmosphérique, au contact d'un corps très-froid et offrant une grande surface, phénomène qui doit se produire surtout par les vents humides de l'ouest et du sud, dans nos climats.

Les *glaces polaires*, au dire des voyageurs, présentent à leur surface, en certaines circonstances, des efflorescences d'un blanc opaque presque mat, qui doivent avoir une cause analogue à la précédente [1].

D'après la comparaison qui précède des différents aspects de l'eau à l'état solide, il résulte que le ton blanc mat des arborescences artificielles paraît tenir à la rapidité avec laquelle ces sortes de formes madréporiques se produisent, ou plutôt se précipitent; car, à mesure que la vitesse d'évaporation diminue, ces dépôts tendent à devenir cristallins et translucides.

Cette différence de ton entre le mat et le brillant, dans les dépôts amorphes ou cristallins d'une même substance, n'est pas rare en Chimie : un grand nombre de sels s'obtiennent sous les deux aspects, suivant l'intérêt ou le besoin d'avoir des cristaux très-fins ou volumineux.

Pour compléter cet examen comparatif, je citerai encore les trois expériences suivantes :

1° Sur du papier spongieux appliqué à l'une des faces d'une lame de verre mince, un dépôt de givre a été provo-

---

(1) Certains nuages, particulièrement ceux qu'on nomme *cumuli* (balles de coton), présentent souvent, dans leurs configurations bizarres, dans leur mode d'accroissement et même dans leur dissolution, les formes, les échancrures, les silhouettes qu'on observe en miniature dans le givre artificiel produit par évaporation du sulfure de carbone sur un corps spongieux. Un nuage, dans l'air humide, semble se comporter un peu comme un papier spongieux plongeant, par une de ses extrémités, dans le sulfure de carbone. Dans l'un et l'autre cas, la vapeur d'eau ambiante est condensée, dans le premier cas à l'état nébuleux, dans le second à l'état solide.

qué par évaporation du sulfure de carbone; l'autre face s'est recouverte aussi d'arborescences presque semblables, quoique formées plus tardivement.

2° Comme on pourrait objecter que les vapeurs du liquide volatil ont pu déterminer directement ce dépôt de givre sur la seconde face, j'ai disposé l'expérience d'une autre manière.

J'ai pris un tube de verre mince de 40 centimètres de long et de 1 centimètre de diamètre; j'ai appliqué, contre la paroi interne, vers le milieu de sa longueur, une bandelette de papier spongieux de 10 centimètres de long, faisant le tour intérieur du tube; ensuite j'ai enroulé et attaché contre la paroi extérieure une autre bande de papier spongieux (de 12 centimètres de largeur), faisant le tour du tube vis-à-vis de la bande intérieure et venant plonger dans le sulfure de carbone dont le niveau était à 1 centimètre du tube maintenu horizontalement. Au moyen d'un soufflet muni d'une éponge mouillée, je faisais passer un courant d'air humide sur le papier intérieur refroidi par le papier extérieur en face duquel il se trouvait. Au bout de quelques minutes, il s'est formé sur le papier intérieur des arborescences analogues, pour la forme et le ton blanc mat, à celles qui recouvraient (évidemment avec plus d'abondance) le papier extérieur. Les arborescences formées à l'intérieur du tube n'avaient, on le conçoit, aucune saveur, tandis que les autres, extérieures, en pleine activité de développement et avant qu'elles eussent le temps d'arriver à la température zéro, avaient la saveur brûlante du sulfure de carbone.

3° L'expérience de contrôle peut être faite d'une autre façon non moins concluante.

Autour d'un vase (verre de Bohême mince) contenant un mélange réfrigérant quelconque (sulfate de soude et acide chlorhydrique, par exemple), on applique sur la

moitié de la surface extérieure une bande de papier spongieux que l'on fixe au moyen d'un fil, et l'on expose le tout à l'air libre. Lorsque la température est abaissée à 10 ou 12 degrés au-dessous de zéro, on voit, au bout de quelques minutes, une couche blanche de givre peu épaisse se former sur le papier, sur le fil et même sur le verre. Cette couche, qui va en augmentant avec le temps, mais lentement, est formée de parcelles très-serrées et très-basses de glace comme feutrée, provenant de la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique. La forme n'en est pas arborescente, à la vérité ; mais elle se rapproche de celle que produit l'éther en s'évaporant sur le papier spongieux. Le ton n'est pas blanc mat, mais il n'est pas franchement translucide ; c'est une de ces nombreuses formes que prend l'eau en passant à l'état solide.

La production de cette espèce de glace feutrée (*fig.* 21, p. 267) dans cette expérience est trop lente et la température trop peu abaissée et non maintenue un temps suffisant pour amener un précipité confus ou arborescent. Avec un mélange de glace pilée et de sel marin d'environ 2 kilogrammes, on obtient un effet bien plus sensible et se rapprochant des arborescences produites avec le sulfure de carbone. En tout cas, ce dépôt glacé ressemble à celui qu'on observe sur la surface des ardoises des toits et des murs, par une gelée blanche ordinaire (*fig.* 13 et 15, p. 267).

Des rapprochements qui précèdent, il paraît rationnel de conclure que les analogies de formes des deux sortes de givres naturel et artificiel constituent une nouvelle preuve en faveur de la nature purement aqueuse du second [1], et

---

[1] Il est utile de rappeler qu'il est question du givre artificiel après évaporation complète et spontanée du liquide volatil qui a déterminé le dépôt solide de vapeur d'eau atmosphérique, c'est-à-dire dans les instants qui précèdent la fusion, celle-ci ayant toujours lieu à la température de la glace fondante, quel que soit le liquide employé.

que les différences observées entre les diverses formes de part et d'autre ne tiennent qu'aux circonstances particulières de production de ces deux variétés de glace.

Résumé. — Lorsqu'un corps poreux, du papier buvard par exemple, est plongé par une de ses extrémités dans un liquide très-volatil, comme le sulfure de carbone, la capillarité fait d'abord monter le liquide à quelques centimètres de hauteur sur le papier ; bientôt l'évaporation arrête le mouvement ascensionnel, en produisant un abaissement de température tel, que la vapeur d'eau atmosphérique vient s'y congeler sous forme de neige affectant diverses formes arborescentes, et dont la masse va sans cesse en croissant, le phénomène n'ayant d'autre limite que l'épuisement du liquide dans le vase.

Il est résulté de cette expérience fondamentale un procédé très-simple pour constater en tout temps, même au soleil, à l'air libre, dans un appartement ou dans un vase fermé, la présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère ambiante et, par suite, d'en mesurer la quantité relative ou absolue.

Ces effets ont fourni aussi un nouveau moyen de congeler l'eau artificiellement. Ils trouveront sans doute leur application en thérapeutique, pour localiser le froid et produire l'insensibilité sur un point déterminé. Ce serait un complément désirable des effets anesthésiques de ces précieux agents.

On a vu aussi que les matières en dissolution dans le sulfure de carbone (soufre, iode, brome, etc.) n'empêchent pas le phénomène de la congélation de se produire, et qu'elles ne font qu'en modifier les effets, d'une façon particulière à chacune d'elles.

Parmi les substances dont le point d'ébullition est peu élevé, les suivantes ont donné lieu à des arborescences glacées, plus ou moins nombreuses, blanches ou colorées,

selon la nature du liquide : *sulfure de carbone*, *chloroforme*, *éthers sulfurique*, *chlorhydrique*, *bromhydrique*, *iodhydrique* et *chlorhydrique chloré*.

L'étude attentive de ces arborescences, suivie jusque sous le microscope, a dévoilé leur mode de formation et de développement, et a prouvé que, dans tous les cas, elles étaient produites, non par un *hydrate* de la substance en expérience, mais simplement par la vapeur d'eau atmosphérique congelée par le refroidissement dû à l'évaporation rapide du liquide.

Enfin, de la comparaison des nombreuses formes d'arborescences artificielles avec les phénomènes naturels de la gelée blanche et du givre, il est résulté une nouvelle preuve de la nature purement aqueuse de ces arborisations instantanées.

Depuis que j'ai reconnu la nature aqueuse des arborescences glacées qui se forment sur le papier spongieux, par évaporation spontanée, à l'air libre, de certains liquides très-volatils, ou par leur pulvérisation, j'ai été conduit à rechercher s'il ne se produisait pas un phénomène analogue dans la solidification de l'acide carbonique, du protoxyde d'azote, ou d'autres liquides s'échappant en mince filet sous de très-fortes pressions. Il me semblait que le froid excessif produit en cette circonstance devait déterminer la condensation rapide de la vapeur d'eau atmosphérique ambiante.

J'ai donc fait à Paris, avec l'aide de M. Deleuil et de ses solides appareils, quelques expériences dans le but principal de résoudre cette question, et en même temps pour en éclaircir d'autres relatives aux propriétés de l'acide carbonique solide. Voici divers faits que j'ai pu observer :

Lorsqu'on retire ce corps à l'état de neige du tambour où il vient de se produire par le jet tournoyant du liquide sous la pression de 30 à 40 atmosphères, il est *fumant*;

comme on sait. Cette neige condense autour d'elle, sous forme de nuage, la vapeur d'eau atmosphérique. Au bout d'une minute environ, elle n'émet plus de fumée blanche, et l'on distingue bientôt sur ses bords de très-légères efflorescences, analogues aux arborisations produites par le sulfure de carbone s'évaporant sur papier spongieux dans un air très-peu humide. Les arborescences que j'ai remarquées sur l'acide carbonique solide, et que j'ai eu le temps d'examiner au microscope, ou même à l'aide d'une simple loupe, ressemblaient, par la forme, à des moisissures légères et peu élevées. En pressant le tout contre un papier spongieux, je n'ai remarqué qu'une faible trace d'humidité. Ainsi l'acide carbonique solide, malgré sa basse température (—78 degrés), ne condense que très-peu de vapeur d'eau atmosphérique. Le gaz qui s'échappe sans cesse de cette neige empêche sans doute le contact de l'air, et par suite de la vapeur d'eau. On sait que l'acide carbonique ne laisse aucun résidu après son évaporation spontanée à l'air libre, ou dans un tube mal fermé.

En comprimant dans un tube de verre l'acide carbonique solide, il s'y tasse facilement, acquiert une dureté remarquable et une densité supérieure à celle de l'eau, sur laquelle il flotte néanmoins, parce qu'il n'est pas mouillé par elle et qu'il est environné d'une atmosphère de gaz qui empêche le contact du solide et du liquide. On sait d'ailleurs que l'acide carbonique liquide n'est pas miscible à l'eau. Un morceau d'acide carbonique tassé en forme de cylindre de 4 à 5 centimètres de long sur 1,5 à 2 centimètres de diamètre, placé sur l'eau, n'a pas tardé à être environné d'une couche de glace qui formait autour de lui comme un petit bateau demi-cylindrique, dans lequel il a flotté près d'un quart d'heure avant de se fondre.

En mettant un pareil cylindre d'acide carbonique dans

le sulfure de carbone, il s'y est fondu rapidement en déterminant autour de lui une vive effervescence. Dans l'éther, l'effervescence est bien plus active encore et la fusion très-rapide.

En voyant le sulfure de carbone produire, à l'air libre, des arborescences glacées plus belles et plus promptes que celles qu'on obtient avec l'éther sulfurique (sur les papiers spongieux) en pareilles circonstances, j'avais espéré qu'en versant sur l'acide carbonique solide du sulfure de carbone au lieu d'éther j'obtiendrais un abaissement de température plus grand, ou, ce qui revient au même, je solidifierais un poids de mercure plus grand avec une égale quantité d'acide carbonique solide. Mais le sulfure de carbone qui s'élève si vite dans les corps poreux ne pénètre pas du tout dans cette espèce de neige spongieuse [1]; il ne la mouille pas; quand on le verse, il reste sur elle en gouttelettes comme la rosée sur les feuilles. Par suite, le sulfure de carbone ne produit pas avec l'acide carbonique l'abaissement de température que j'espérais.

D'un autre côté, j'ai soumis le sulfure de carbone à la pression produite par l'acide carbonique liquide, en distillant celui-ci dans un vase contenant le sulfure de carbone. Ce vase, le même qui sert à la liquéfaction du protoxyde d'azote par le procédé Bianchi, est muni d'un tube plongeur. Le sulfure de carbone étant plus dense (1,5) que l'acide carbonique liquide (0,8 à 0,9 à la température de 15 degrés), est resté en dessous. En ouvrant le robinet du tube plongeur, on a donné issue au sulfure de carbone liquide, sous une pression qui pourrait être évaluée à 20 ou 30 atmosphères. Le jet liquide a produit, à l'air libre,

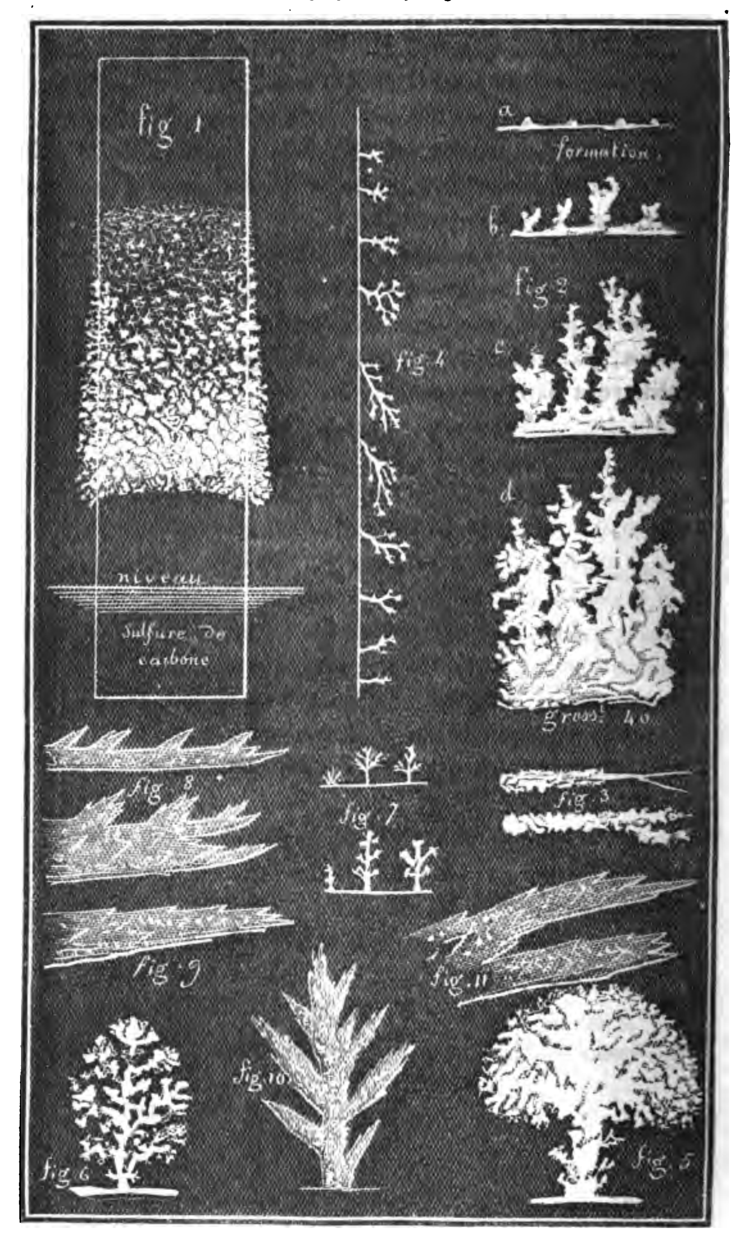
---

[1] L'acide carbonique solide ressemble en réalité moins à de la neige qu'à une meringue un peu ferme ou à l'acide phosphorique anhydre, au moment où on le recueille à l'air humide.

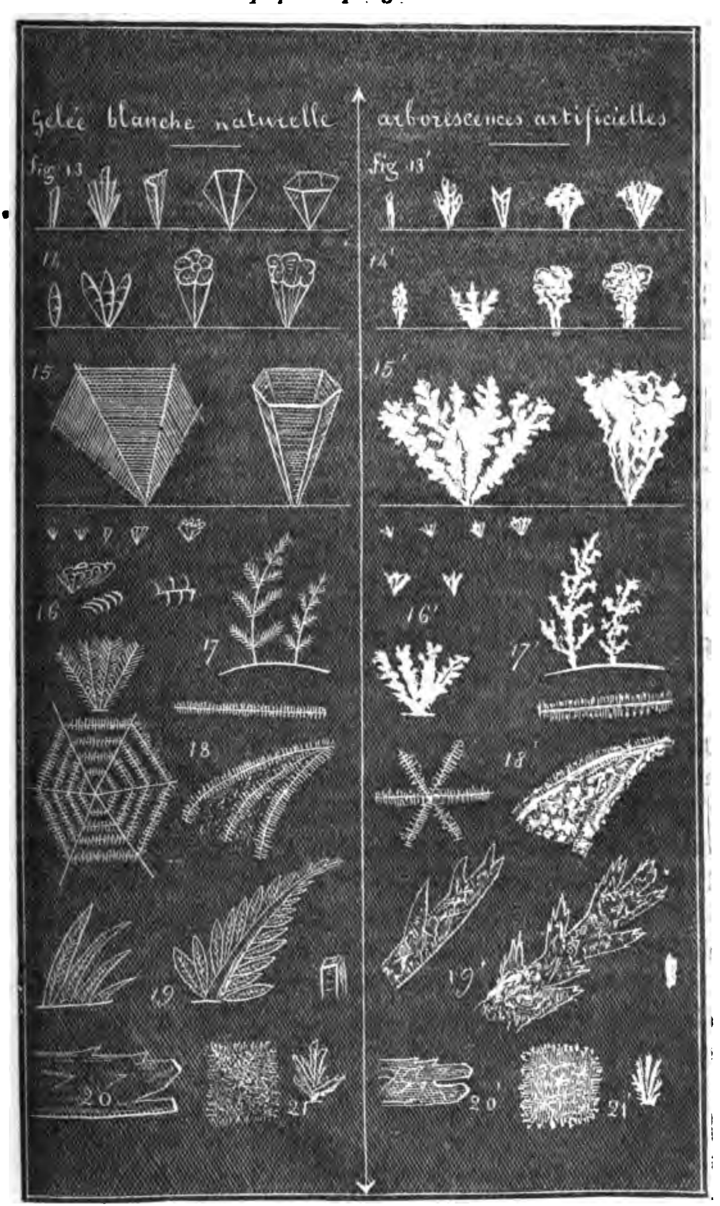
comme celui de l'acide carbonique, un nuage blanc dû à la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique ambiante; mais ce jet, dirigé dans le tambour comme celui de l'acide carbonique, n'a pas déterminé la solidification du sulfure de carbone. Il faudra donc, pour l'opérer, si elle est possible, avoir recours à une pression plus forte au moyen de la pompe foulante qui, dans l'appareil de Natterer ou de Deleuil, sert à liquéfier le protoxyde d'azote et d'autres gaz.

Le procédé qui consiste à comprimer un liquide par le moyen de l'acide carbonique pour le faire sortir en jet sous cette forte pression pourra être utilisé à l'égard d'autres liquides, parmi lesquels il s'en trouvera sans doute qui se solidifieront dans ces conditions.

Arborescences produites par l'évaporation du sulfure de carbone sur les papiers spongieux.



Comparaison des formes de la **gelée blanche naturelle** *et des* **arborescences artificielles** *produites par évaporation de liquides très-volatils sur les papiers spongieux.*



RECHERCHES SUR LES CORPS EXPLOSIBLES. EXPLOSION DE LA POUDRE ;

PAR MM. LE CAPITAINE NOBLE ET F.-A. ABEL.

PREMIER MÉMOIRE.

(Extrait par les auteurs.)

Ces recherches font suite à celles qui ont été commencées par M. le Capitaine Noble, en 1868, et qui ont fait l'objet d'un Mémoire présenté à l'Institution royale de Londres, en 1871.

Elles avaient pour but :

1° De déterminer les produits de la combustion de la poudre à canon, sous des conditions pareilles à celles qui se réalisent quand la poudre fait explosion dans les canons ou dans les mines;

2° De déterminer la tension des produits de la combustion au moment de l'explosion, et la loi qui règle la variation de cette tension selon les variations de la densité gravimétrique de la poudre ;

3° De constater si une modification dans la densité ou dans les dimensions des grains de la poudre est accompagnée d'une variation bien marquée, soit dans la composition, soit dans les proportions des produits de l'explosion ;

4° De constater si la pression sous laquelle la poudre est brûlée influe sur la nature de la métamorphose qui a lieu, et dans quelles limites;

5° De déterminer le volume des gaz permanents produits par l'explosion de la poudre;

6° De comparer l'explosion de la poudre dans un vase clos avec celle d'une pareille poudre dans l'âme d'un canon ;

7° De déterminer la quantité de chaleur développée par l'explosion de la poudre et de déduire, de là, la température à l'instant de l'explosion;

8° De déterminer le travail que la poudre peut communiquer à un projectile dans l'âme d'un canon, et de déduire de là son effet total théorique dans une âme d'une longueur indéfinie.

Les opérations expérimentales comprenaient :

1° La détermination des pressions développées;

2° La détermination du volume des gaz permanents;

3° La détermination de la chaleur développée;

4° L'obtention des gaz;

5° La récolte des produits solides;

6° Les analyses des gaz et des produits solides.

Les variétés de poudre essayées étaient au nombre de cinq, c'est-à-dire :

1° Poudre Pebble;

2° Poudre à gros grains pour canons rayés (R.L.G.);

3° Poudre de guerre à petits grains (F.G.);

4° Poudre à petits grains pour carabines (R.F.G.);

(Toutes les quatre de la provenance de Waltham Abbey.)

5° Enfin poudre espagnole à gros grains sphériques (*spherical Pellet powder*).

On a fait choix de cette dernière pour les expériences, parce qu'il y avait une différence assez considérable entre sa composition et celle des poudres anglaises.

La composition des diverses poudres est donnée dans le tableau suivant :

TABLEAU I. — *Analyses des poudres expérimentées.*

ÉLÉMENTS DE COMPOSITION PAR 100.	DE WALTHAM ABBEY. Poudre Pebble.	Poudre R. L. G.	Poudre R. F. G.	Poudre F. G.	POUDRE espagnole Pebble sphérique.
Salpêtre	74,67	74,95	73,04	73,55	75,30
Sulfate de potasse	0,09	0,15	0,14	0,36	0,27
Chlorure de potassium	"	"	"	"	0,02
Soufre	10,07	10,27	9,93	10,02	12,42
Charbon de bois	14,22	13,52	14,09	14,59	11,34
Carbone	12,12	10,86	10,67	11,36	8,65
Hydrogène	0,42	0,42	0,52	0,49	0,38
Oxygène	1,45	1,99	2,66	2,57	1,68
Cendres	0,23	0,25	0,24	0,17	0,63
Eau	0,95	1,11	0,80	1,48	0,65

Les quantités de poudre brûlées dans les diverses expériences variaient entre 100 et 750 grammes. L'appareil dont on se servait pour renfermer les charges de poudre était un vase en acier doux, très-fort et soigneusement trempé dans l'huile. La principale ouverture dans la chambre était bouchée par un tampon que l'on appelle le *tampon de tir* (*firing-plug*), lequel était vissé et rodé à sa place avec les plus grands soins. Dans le tampon même se trouvait un trou conique, bouché par un autre tampon mis également en place avec la plus grande exactitude. Ce dernier tampon était isolé par une couche de papier très-mince.

Pour donner le feu, il y avait deux fils, encastrés l'un dans le petit tampon isolé, l'autre dans le tampon de tir; un fil de platine très-mince, qui traversait un petit tube en verre rempli de poudre, réunissait leurs extrémités, et, en établissant la connexion avec une pile de Daniell, on allumait la charge.

Il y avait deux autres ouvertures dans la chambre, dont l'une communiquait avec la disposition pour l'échappement des gaz, et l'autre contenait l'appareil pour déterminer leurs tensions au moment de l'explosion. Les tensions, actuellement constatées avec cet appareil, variaient entre 1 tonne et 36 tonnes par pouce carré.

Le caractère dangereux des opérations sur une telle échelle rendait nécessaires les plus grandes précautions; si l'ouverture du vase d'explosion n'était pas parfaitement bouchée, les gaz s'échappaient immédiatement avec violence en détruisant le tampon.

On a fait des observations spéciales dans le but de déterminer le temps nécessaire, après l'explosion, pour que les produits non gazeux reprennent l'état solide, et l'on a trouvé que ceci arrivait, à peu près, au bout de deux minutes après l'explosion, lorsque l'on opérait avec une charge qui remplissait la chambre.

Les moyens employés pour recueillir les produits gazeux le plus tôt possible, après l'explosion, ne présentaient rien de très-nouveau dans leur disposition.

En débouchant le vase, après avoir laissé échapper les gaz, on trouvait les produits solides rassemblés au fond. Sur les parois du vase, il n'y en avait qu'une couche toujours très-mince, et même presque imperceptible après l'explosion des fortes charges. La surface de cette couche était en général unie, lisse et d'une couleur gris noir, presque tout à fait noire. Cette teinte, cependant, n'était que superficielle; car, au travers du vernis noir, on voyait une teinte olive vert-foncé, qui était probablement la vraie couleur de la masse. La surface du résidu et celle de l'intérieur du vase présentaient une apparence graisseuse, et étaient même crasseuses au toucher. Sur la surface unie, on apercevait souvent des particules très-petites, comme de la suie, mais qui avaient toujours la nature crasseuse dont on vient de parler.

Le déplacement du résidu se faisait toujours avec grande difficulté; il formait une masse très-dure et très-solide, et on l'enlevait difficilement, même au moyen des burins en acier. Quelquefois des fragments se détachaient de la masse; mais, en général, elle se brisait sous les coups du burin.

En examinant soigneusement la surface de fracture présentée par ces fragments détachés, on trouvait entre les diverses expériences des différences de structure assez considérables. Les variations en couleur étaient très-prononcées; souvent il y avait un manque d'homogénéité : des taches de diverses couleurs étaient parsemées dans la teinte plus générale de la surface. La structure n'était point du tout cristallisée, mais un examen avec le microscope et quelquefois à l'œil nu démontrait la présence de cristaux étincelants de sulfure de fer.

En somme, l'apparence générale du résidu présentait tant de variations, qu'afin de s'en rendre bien compte il fallait étudier les résultats de chaque expérience. Le résidu sentait toujours fortement l'hydrogène sulfuré, souvent aussi l'ammoniaque. Il était toujours très-déliquescent et, après avoir été exposé pendant peu de temps aux influences atmosphériques, il se changeait graduellement en une espèce de pâte douce, visqueuse et noircie. Aussitôt enlevé du vase, le résidu était enfermé dans des bouteilles de verre parfaitement séchées et chaudes, lesquelles étaient bouchées hermétiquement le plus tôt possible. En général, pendant le peu de temps nécessaire pour cette opération, aucun changement ne se manifestait dans les caractères du résidu ; mais, en certains cas, on observait un développement de chaleur, et, dans une occasion, ayant laissé exposée à l'air sur une feuille de papier une certaine quantité d'un résidu qui possédait à un haut degré cette qualité, le papier fut tout à fait carbonisé et le résidu changea de couleur avec une grande rapidité et devint rouge jaune. La tendance à s'échauffer disparaît toujours lorsque le résidu est renfermé et mis à l'abri des influences de l'air.

Les opérations relatives aux analyses des produits de la détonation, soit gazeux, soit solides, ne différaient qu'en quelques détails peu importants de celles poursuivies par MM. Bunsen et Schischkoff dans leurs investigations sur les produits de la déflagration de la poudre.

Quant aux rapports en masse des produits, et solides et gazeux, donnés par les diverses poudres, on observait une uniformité très-remarquable dans les résultats obtenus avec la même poudre détonée et sous diverses tensions ; de plus, outre les proportions données par les trois espèces de poudre principalement employées dans ces recherches, on ne trouva jamais des variations bien sensibles.

La poudre Pebble, celle qui avait les grains beaucoup

plus grands que les autres poudres, donnait la plus grande quantité de gaz ; la quantité fournie par la poudre (R.L.G.) n'était pas bien inférieure, mais toujours plus considérable que la quantité donnée par la poudre à petits grains (F.G.).

La composition des *gaz* fournis par la détonation des trois poudres anglaises était toujours très-régulière ; cependant on notait des variations subordonnées, mais assez bien définies et influencées par la tension qui accompagnait leur production, et dont la plus importante était un accroissement régulier dans le volume de l'acide carbonique, et un décroissement d'oxyde de carbone à mesure que la tension augmentait.

La composition des *produits solides* présentait des variations beaucoup plus considérables, surtout à l'égard de l'état de combinaison du soufre. Ces variations étaient observées, non-seulement dans les produits de l'explosion des *diverses* poudres, mais aussi, et sur la même échelle, dans les produits de la *même* poudre brûlée sous diverses conditions de tension ; et cela sans rapport avec la tension, excepté dans les cas des pressions minimes, où le volume de la poudre n'était que le dixième du volume de la chambre.

Il est donc bien évident qu'en dehors des réactions entre les éléments de la poudre, qui se manifestent, par la formation d'un gaz, d'une composition assez régulière, et dont la proportion relativement aux produits solides est même très-régulière, les réactions entre les éléments de poudres qui ne diffèrent pas sensiblement dans leur constitution sont susceptibles de variations assez considérables, et que l'on ne peut que conjecturer les causes de ces variations.

Il en résulte donc que chercher à exprimer, même par le moyen d'une équation chimique assez compliquée,

la nature de la métamorphose qui résulte de l'explosion d'une poudre de composition moyenne dans un vase clos, ne servirait qu'à donner, très-probablement, une idée fausse de la simplicité de ces réactions et de leur uniformité sous diverses conditions, tandis que l'on n'aiderait en rien l'élucidation de la théorie ou de la vraie nature de la détonation de la poudre.

Les expériences étendues que le Comité anglais sur les corps explosibles (*Committee on explosive substances*) a poursuivies avec des poudres anglaises et étrangères, ayant des compositions bien variées, ont déjà constaté que l'influence du dosage sur le fonctionnement d'une poudre offrant des variations assez considérables dans sa constitution chimique, est souvent très-minime comparée à l'influence qu'exercent des variations dans son état physique ou mécanique, c'est-à-dire sa densité, sa dureté et la forme ou la dimension de ses grains ([1]).

Il n'est donc pas étonnant de trouver qu'une poudre à petits grains (F.G.) qui diffère de la poudre à gros grains, (R.L.G.) essayée dans ces expériences, beaucoup plus au point de vue de sa structure que de sa composition chimique, présente des variations bien marquées, non-seulement à l'égard des tensions développées dans les mêmes conditions, mais aussi à l'égard des proportions et de l'uniformité des produits de l'explosion. D'un autre côté, les

([1]) En 1859, M. le colonel Boxer a soumis au Bureau de la Guerre, en Angleterre, un Rapport où il attirait l'attention sur les avantages à obtenir par les modifications de l'action des poudres, et le premier Comité des poudres nommé bientôt après (et dont MM. le colonel Boxer et F.-A. Abel faisaient partie) a obtenu des résultats très-favorables, en limitant les modifications, dans la fabrication de la poudre pour canons de gros calibre, aux changements dans la forme, la dimension, la densité et la dureté des grains, la composition de la poudre restant ce qu'elle était autrefois. Le Comité pour les corps explosibles a poursuivi ce système dans la production d'une poudre propre aux plus forts calibres d'aujourd'hui.

différences entre les poudres Pebble et (R.L.G.), au point de vue des dimensions de leurs grains ou d'autres qualités de structure, sont, par comparaison, beaucoup plus considérables, et influencent moins, par suite de leur nature, les résultats obtenus avec les charges qu'on fait détoner dans des espaces parfaitement clos.

De plus, dans les analyses des produits solides fournis par l'explosion de diverses espèces de poudre dont la composition présentait des variations bien marquées, on n'a pas constaté des différences de nature à leur être attribuées. En effet, les proportions des produits des résidus donnés *par la même poudre,* sous diverses conditions de tension, présentaient, en plusieurs cas, des variations aussi considérables que celles que l'on a trouvées dans les résidus de *diverses poudres* dont la composition originelle présentait des différences bien marquées.

Pour ces motifs, on ne peut pas songer à donner, sous la forme d'une expression précise, la formule des réactions chimiques effectuées par la détonation en vase clos d'une poudre de composition moyenne. Néanmoins les résultats des expériences nous autorisent à déclarer que la théorie chimique de la décomposition de la poudre, basée sur les résultats obtenus par MM. Bunsen et Schischkoff, et acceptée dans les Traités modernes, est aussi loin d'exprimer fidèlement la transformation générale de la poudre, que l'ancienne théorie, si longtemps acceptée, d'après laquelle les produits de l'explosion n'étaient que le sulfure de potassium, l'acide carbonique et l'azote.

De plus, d'après les résultats des analyses, on peut accepter, comme étant bien constatés, les faits suivants :

1° La proportion d'oxyde de carbone qui résulte de l'explosion d'une poudre qui contient du salpêtre et du charbon dans les proportions qui, d'après l'ancienne théorie, ne devaient donner que de l'acide carbonique, est

beaucoup plus considérable qu'on ne l'a estimé jusqu'à présent.

2° La quantité de carbonate de potasse formée sous toutes les conditions se rapportant soit à la nature de la poudre, soit à la tension de l'explosion, est beaucoup plus grande qu'elle n'a été estimée, d'après les résultats de Bunsen et Schischkoff, et d'autres autorités plus modernes.

3° La quantité maxima du sulfate potassique, indiquée par ces expériences, est de beaucoup inférieure à celles qui ont été trouvées par Bunsen et Schischkoff, Linck et Kariolxi.

4° Le sulfure de potassium n'est jamais rencontré en grande quantité, quoique en général la proportion en soit supérieure à celle qui a été indiquée par Bunsen et Schischkoff. Il y a lieu de croire que, dans la plupart des cas, il existe en quantités considérables, comme produit *primitif* de l'explosion de la poudre.

5° L'hyposulfite de potasse est un produit très-important de la décomposition des poudres en vases clos, quoique très-variable en quantité. Il est bien probable que sa formation est subordonnée à celle du sulfure de potassium, et qu'on peut le regarder comme représentant, entre certaines limites, ce sulfure dans le produit solide de l'explosion de la poudre, c'est-à-dire comme résultant en partie, et dans une proportion variable de l'oxydation par l'oxygène libéré, d'une portion du sulfure qui a été formé au moment de l'explosion.

6° La proportion de soufre qui n'entre pas dans les réactions primitives qui ont lieu au moment de l'explosion de la poudre est très-variable; en quelques cas, elle est très-grande, pendant que dans d'autres cas exceptionnels la quantité entière du soufre prend part à la métamorphose. Dans le cas de la poudre Pebble, dont la condition mécanique, c'est-à-dire la dimension et la régularité des

grains, est peut-être plus favorable à une décomposition uniforme sous des conditions variées de pression que celles des poudres à grains plus petits, la quantité de soufre qui reste comme polysulfure de potassium est très-régulière, excepté seulement dans les produits obtenus sous la tension minima. Il est aussi à noter qu'avec la poudre (R.L.G.), sous les mêmes conditions, il échappe très-peu de soufre, et qu'avec la poudre (F.G.), toujours sous pareilles conditions, il n'y a pas de soufre libre du tout.

7° On ne peut presque rien préciser à l'égard des autres produits, soit gazeux, soit solides, qui, presque toujours présents en petites quantités, et paraissant même suivre certaines règles dans leurs proportions, ne peuvent pas être considérés comme résultats importants de l'explosion de la poudre.

Cependant on peut observer que la formation régulière des substances telles que le sulfocyanure de potassium et le carbonate d'ammoniaque, le dégagement d'hydrogène et d'acide sulfhydrique en petite quantité, l'oxydation quelquefois pendant que l'oxygène coexiste, et la présence fréquente de nitrate de potasse en quantité sensible dans les produits solides, indiquent la complexité aussi bien que l'état incomplet de la métamorphose.

D'un côté, cette complexité et cet état inachevé sont le résultat naturel du caractère soudain des réactions, aussi bien que des difficultés sous lesquelles ces réactions s'achèvent entre des ingrédients mélangés seulement par les procédés mécaniques de la fabrication de la poudre. De l'autre on y trouve la confirmation de l'hypothèse que, même dans l'espace de temps si court pendant lequel l'activité chimique s'exerce, d'autres réactions peuvent accompagner celles qui caractérisent l'explosion de la poudre, sous les conditions de tension qui se réalisent dans l'usage de l'artillerie.

Cette tendance à laisser les métamorphoses inachevées et à développer des réactions secondaires, lorsque les conditions s'y montrent favorables, est très-bien établie par les résultats des expériences où les charges de poudre détonaient dans des espaces égaux à dix fois leur volume.

Il paraît, cependant, que, même sous des conditions plus favorables à une métamorphose régulière, c'est-à-dire dans celles où l'explosion a lieu sous une haute tension, des circonstances fortuites peuvent intervenir au préjudice d'une réaction simple et complète.

Mais le fait, incontestablement démontré, dans la suite de ces recherches, que ces variations accidentelles dans la nature des réactions qui résultent de l'explosion de la poudre, même quand elles sont assez considérables, n'influencent pas la force exercée par l'explosion, indique qu'un examen très-minutieux de la nature des produits de la détonation de la poudre ne contribue pas nécessairement à l'intelligence des influences qui peuvent modifier l'action ou les effets de l'explosion utile de la poudre.

Pour éclairer les résultats analytiques obtenus dans ces recherches, on a rassemblé dans les tableaux suivants la composition des produits de l'explosion, sous diverses tensions, des trois poudres principalement expérimentées. Ces exemples sont tirés d'un grand nombre d'analyses des produits fournis par l'explosion de ces poudres sous diverses pressions :

TABLEAU II. — *Résultats des analyses de produits obtenus après l'explosion.*

	PEBBLE.		R. L. G.		F. G.	
Tension de l'explosion en tonnes par pouce carré...	1,4	12,5	1,6	35,6	3,7	18,2
Poids pour 100 des produits solides	56,12 gr	55,17 gr	57,22 gr	57,14 gr	58,17 gr	58,09 gr
» des produits gazeux................	43,88	44,83	42,78	42,86	41,83	41,92
Poids pour 100 *des divers produits solides :*						
Carbonate de potasse............................	55,50	56,15	52,56	65,71	59,39	43,03
Sulfate »	15,02	11,93	20,47	8,52	24,22	21,00
Hyposulfite »	20,73	6,12	20,37	8,59	5,30	32,07
Monosulfure »	7,41	19,12	4,02	7,23	5,12	〃
Sulfocyanate »	0,09	0,23	trace	0,36	0,02	0,23
Nitrate »	0,48	0,20	0,06	0,19	0,08	0,19
Potasse..	〃	〃	〃	〃	〃	2,98
Sesquicarbonate d'ammoniaque..................	0,16	0,08	0,56	0,18	0,15	0,03
Soufre...	0,61	6,17	1,25	9,22	5,72	0,47
Carbone..	trace	trace	0,71	〃	trace	trace
Volumes pour 100 *des divers produits gazeux :*						
Acide carbonique................................	46,66	49,82	48,99	51,79	47,40	53,02
Oxyde de carbone................................	14,76	13,36	8,98	8,32	12,35	7,91
Azote..	32,75	32,19	35,60	34,64	32,35	34,20
Acide sulfhydrique..............................	3,13	1,96	4,06	2,61	3,76	2,03
Gaz des marais	〃	0,58	0,29	0,41	〃	0,50
Hydrogène	2,70	2,08	2,07	2,04	4,13	2,13
Oxygène	〃	〃	〃	0,18	〃	0,15

TABLEAU III. — *Composition en poids des produits obtenus par l'explosion de 1 gramme de poudre, d'après les résultats donnés au Tableau II.*

	PEBBLE.		R. L. G.		F. G.	
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Carbonate de potasse	0,3115	0,3098	0,3007	0,3755	0,3454	0,2499
Hyposulfite »	0,1163	0,0338	0,1166	0,0491	0,0308	0,1863
Sulfate »	0,0845	0,0658	0,1171	0,0487	0,1409	0,1220
Sulfure »	0,0416	0,1055	0,0230	0,0413	0,0298	//
Sulfocyanure »	0,0005	0,0013	0,0000	0,0021	0,0001	0,0013
Nitrate »	0,0027	0,0011	0,0032	0,0011	0,0005	0,0011
Potasse	//	//	0,0072	//	//	0,0173
Sesquicarbonate d'ammoniaque	0,0009	0,0004	0,0003	0,0009	0,0009	0,0002
Carbone	//	//	0,0072	//	//	//
Soufre	0,0034	0,0340	0,0041	0,0527	0,0333	0,0027
Total des produits solides	0,5612	0,5517	0,5722	0,5714	0,5817	0,5808
Acide sulfhydrique	0,0134	0,0084	0,0166	0,0077	0,0154	0,0081
Oxygène	//	//	//	//	//	0,0006
Oxyde de carbone	0,0519	0,0473	0,0303	0,0356	0,0416	0,0258
Acide carbonique	0,2577	0,2770	0,2597	0,2750	0,2517	0,2718
Gaz des marais	//	0,0012	0,0006	0,0015	//	0,0009
Hydrogène	0,0007	0,0005	0,0005	0,0003	0,0010	0,0005
Azote	0,1151	0,1139	0,1201	0,1085	0,1091	0,1117
Total des produits gazeux	0,4388	0,4483	0,4278	0,4286	0,4183	0,4192

DEUXIÈME MÉMOIRE.

(Extrait par les Auteurs.)

L'un des objets principaux de ces recherches était de déterminer, avec une grande exactitude, non-seulement la *tension* développée par l'explosion de la poudre dans les cas où le volume de la poudre employée égalait le volume de la chambre qui la renfermait, mais aussi la loi qui règle cette tension par rapport à la densité de la poudre.

Les expériences instituées à cet effet ont été variées et complètes; leurs résultats sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU IV.

DENSITÉ moyenne des produits de l'explosion.	TENSION pour les poudres Pebble et R. L. G.	TENSION pour la poudre F. G.	DENSITÉ moyenne des produits de l'explosion.	TENSION pour les poudres Pebble et R. L. G.	TENSION pour la poudre F. G.
	Tonnes par pouce carré.	Tonnes par pouce carré.		Tonnes par pouce carré.	Tonnes par pouce carré.
0,10	1,47	1,47	0,60	14,39	14,02
0,20	3,26	3,26	0,70	19,09	18,31
0,30	5,33	5,33	0,80	25,03	23,71
0,40	7,75	7,74	0,90	32,46	30,39
0,50	10,69	10,59	1,00	41,70	38,52

La détermination de la *chaleur* développée par l'explosion a été aussi l'objet d'expériences faites avec beaucoup de soin, et, d'après la moyenne de plusieurs expériences dont les résultats étaient très-voisins, on a constaté que la combustion de 1 gramme des poudres expérimentées a développé 705 grammes-unités de chaleur.

L'hypothèse avancée par MM. Bunsen et Schischkoff, que les chaleurs spécifiques des produits solides de l'explosion sont invariables entre les limites éloignées des tem-

pératures qu'elles atteignent, nous paraît inadmissible. Cependant nous avons calculé la température (environ 3800° C.), d'après cette hypothèse, non-seulement pour faciliter la comparaison de nos résultats avec ceux de MM. Bunsen et Schischkoff, mais aussi pour obtenir une limite supérieure, que la température de l'explosion ne peut certainement pas dépasser.

Le volume des produits solides obtenus par l'explosion de 1 gramme de poudre est évalué par nous à $0^{cc},3$, à la température atmosphérique moyenne.

On compare ensuite les tensions actuellement constatées dans un vase clos, avec les tensions calculées d'après l'hypothèse que, au moment de la détonation, environ 57 pour 100 en poids des produits ne sont pas gazeux, et 43 pour 100 sont des gaz permanents; on exprime par l'équation suivante le rapport qui existe entre la tension et la densité des produits de combustion :

$$p = \text{const.} \times \frac{\delta}{1 - a\delta}, \qquad (1)$$

équation dans laquelle a est la constante déterminée d'après les résultats des diverses expériences dont le tableau ci-après indique le résumé :

Tableau V. — *Comparaison, en tonnes par pouces carrés, entre les tensions actuellement constatées en vase clos et les tensions calculées d'après la formule ci-dessus.*

DENSITÉ des produits de l'explosion.	VALEUR DE p		DENSITÉ des produits de l'explosion.	VALEUR DE p	
	d'après les résultats observés.	d'après l'équation (3).		d'après les résultats observés.	d'après l'équation (3).
0,10	1,47	1,56	0,60	14,39	14,39
0,20	3,36	3,36	0,70	19,09	18,79
0,30	5,33	5,45	0,80	25,03	24,38
0,40	7,45	7,91	0,90	32,46	31,73
0,50	10,69	10,84	1,00	41,70	41,70

Les idées que nous avons énoncées nous paraissent confirmées par les résultats de cette comparaison. Avec les données ci-dessus, nous avons cherché à établir théoriquement la température obtenue par l'explosion de la poudre, et nous l'avons fixée à 2200 degrés C. environ. Nous avons contrôlé la justesse de notre hypothèse par l'observation de l'effet produit par la détonation sur du platine en fil et en feuilles très-minces, renfermé dans le vase clos. Toujours le platine a manifesté un commencement de fusion, mais la fusion complète n'a eu lieu que dans un seul cas.

Nous avons discuté la *chaleur spécifique moyenne* des produits non gazeux, et leur expansion probable entre les limites de zéro et la température de l'explosion, c'est-à-dire 2200 degrés C.

Les moyens employés pour mesurer les tensions des produits de l'explosion dans les âmes des canons et les résultats obtenus par le Comité anglais sur les corps explosibles ont été examinés en ce qui concerne les espèces de poudres expérimentées.

L'hypothèse énoncée par Robins que le travail obtenu

d'une quantité donnée de poudre n'est pas sensiblement augmenté quand on augmente le poids du projectile a été confirmée. On a expliqué l'influence exercée par la présence de l'eau sur la tension des produits de la détonation.

On a examiné les effets dus à la communication de la chaleur au canon ou à l'arme qui renferme la poudre, et l'on cite les expériences et calculs constatant que cette communication de chaleur est d'environ 35 pour 100 de la chaleur totale développée, dans le cas des armes portatives, et d'environ 3 pour 100 dans le cas d'un canon de 18 tonnes.

Nous comparons les tensions observées dans les âmes de canon avec celles que l'on doit prévoir, en tenant compte des faits établis par ces recherches. Nous ferons remarquer que, d'un côté, l'hypothèse que tous les produits de la détonation sont à l'état gazeux n'est pas compatible avec les tensions actuellement constatées; et, de l'autre, que l'hypothèse de MM. Bunsen et Schischkoff, que l'effet sur le projectile doit être attribué aux gaz permanents sans augmentation et sans perte de chaleur, est également incompatible avec les résultats observés. Mais, quand on tient compte de la chaleur emmagasinée dans les produits solides, on trouve que le calcul et les expériences s'accordent très-sensiblement, et l'on exprime par l'équation suivante le rapport entre la tension des produits dans l'âme d'un canon et leur volume :

$$(2) \qquad p = p_0 \left[\frac{v_0(1-a)}{v - a_0^{v'}}\right]^{\frac{C_p + \beta\lambda}{C_v + \beta\lambda}} \, (^1).$$

(¹) Dans cette équation, p exprime la tension, v le volume des produits de la détonation, a la proportion de volume des produits solides, C_v et C_p les chaleurs spécifiques des gaz permanents à volume et à tension invariables (constants), λ la chaleur moyenne spécifique des produits non gazeux et β la proportion (*ratio*) entre les poids des portions gazeuses et non gazeuses de la charge.

On donne ensuite les températures des produits de l'explosion pendant leur expansion dans l'âme d'un canon; l'effet maximum que l'on peut obtenir d'une quantité de poudre pour une expansion donnée et l'effet total théorique.

Les principaux résultats des recherches décrites dans les deux Mémoires peuvent se résumer comme il suit, calculés pour 1 gramme de poudre d'un volume de 1 centimètre cube :

I. 1° Dans les cas où la poudre est brûlée en vase clos :

1. Après l'explosion, les produits de la combustion se composent, en poids, d'environ 57 pour 100 de produits qui deviennent solides et 34 pour 100 de gaz permanents.

2. A l'instant de la détonation, les produits fluides, qui sont sans doute à un état très-divisé, ont un volume d'environ $0^{cc},6$.

3. Au même instant les gaz permanents ont un volume de $0^{cc},4$, de sorte que les matières fluides et gazeuses ont, à peu près, le même poids spécifique.

4. Les gaz permanents résultant de l'explosion de 1 gramme de poudre, à la température de zéro, et sous une pression barométrique de 760 millimètres, ont un volume d'environ 280 centimètres cubes, ou 280 fois le volume de la poudre.

5. La tension des produits de l'explosion, quand la poudre remplit entièrement la chambre close, est d'environ 6400 atmosphères, soit environ 42 tonnes par pouce carré.

6. La tension varie par rapport à la densité moyenne des produits de la combustion, selon la loi exprimée par l'équation (1).

7. La décomposition de 1 gramme des poudres expéri-

mentées développe environ 705 grammes-unités de chaleur.

8. La température de la détonation est environ 2200 degrés C.

II. 2° Dans les cas où la poudre est brûlée dans l'âme d'un canon :

1. Les produits de la détonation, du moins quant au rapport qui existe entre les matières solides et gazeuses, sont les mêmes que dans le cas où la poudre détone en vase clos.

2. Le travail sur le projectile est effectué par la force élastique des gaz permanents.

3. La diminution de température et de tension, résultant de l'expansion des gaz permanents, est, en grande partie, équilibrée par la chaleur emmagasinée dans les produits qui deviennent solides.

4. Le rapport entre la tension des produits d'explosion et leur volume est exprimé par l'équation (2).

5. Le travail dont la poudre est capable, quand l'expansion a lieu dans une enveloppe imperméable à la chaleur, est exprimé par l'équation

$$W = \frac{p_0 v_0 (1-a)\, C_v + \beta\lambda)}{C_p - C_v} \left\{ 1 - \left[\frac{v_0(1-a)}{v - a v_0}\right]^{\frac{C_p - C_v}{C_v + \beta\lambda}} \right\}$$

et la température, pendant l'expansion, par l'équation

$$t = t_0 \left[\frac{v_0(1-a)}{v - a v_0}\right]^{\frac{C_p - C_v}{C_v - \beta\lambda}},$$

6. L'effet total théorique de la poudre, lorsque l'expansion est indéfinie, est environ 332000 grammètres par gramme de poudre qui a détoné, ou 486 pieds-tonnes par livre de poudre environ.

A l'égard de deux ou trois autres questions sur lesquelles notre attention a été spécialement attirée, nous considérons les résultats de nos expériences comme nous autorisant à formuler les assertions suivantes :

1° Les poudres à très-petits grains, comme le sont les poudres F.G. et R.F.G., fournissent les produits gazeux dans une proportion plus petite qu'une poudre à gros grains, comme la poudre R.L.G. ; tandis que cette dernière donne une proportion plus petite que la poudre Pebble, quoique la différence entre la quantité totale des produits gazeux de ces deux poudres (R.L.G. et Pebble) soit loin d'être relativement considérable.

2° Les variations dans la composition des produits de l'explosion, en vases clos, de la *même poudre* dans *diverses* conditions de tension, et *de deux poudres de composition pareille* dans les *mêmes* conditions de tension, sont si considérables, qu'une expression chimique qui prétendrait représenter la métamorphose d'une poudre de composition normale serait sans valeur.

3° Les proportions de matières qui composent le résidu solide sont autant influencées par des variations légères et fortuites dans les conditions qui accompagnent l'explosion de la même poudre dans diverses expériences, que par des variations très-marquées, soit dans la composition, soit dans la conformation mécanique (dimension des grains) de diverses poudres.

4° Excepté dans des cas très-rares, le résidu solide de la détonation contient, comme éléments principaux, le carbonate, le sulfate, l'hyposulfite de potasse et le sulfure de potassium, la proportion du carbonate étant beaucoup plus grande et celle du sulfate beaucoup plus petite que ne l'ont donnée les expérimentateurs.

RECHERCHES DE STATIQUE CHIMIQUE AU SUJET DU CHLORURE ET DU BROMURE D'ARGENT;

PAR M. J.-S. STAS,
Membre de l'Académie royale de Belgique.

TROISIÈME PARTIE [1].

Dans cette troisième Partie, je me propose d'exposer les recherches que j'ai entreprises sur le bromure d'argent.

Ce bromure affecte un grand nombre d'états physiques ou d'aspects différents. Il existe :

1° A l'état floconneux blanc;
2° A l'état floconneux jaune;
3° A l'état pulvérulent jaune intense;
4° A l'état pulvérulent blanc perlé;
5° A l'état grenu blanc jaunâtre;
6° A l'état cristallisé ou fondu, jaune pur intense.

A. — *Du bromure d'argent floconneux.*

On le sait, le bromure floconneux se produit toutes les fois qu'on opère *à froid* une double décomposition entre un sel d'argent et l'acide bromhydrique ou un bromure, en solutions diluées de 0,5 à 1 pour 100. Le caillebotté est tout à fait *blanc*, si la double décomposition s'est effectuée dans un excès de sel d'argent; il est au contraire *jaune foncé,* lorsque la réaction a eu lieu au sein d'un excès de bromure alcalin ou d'acide bromhydrique.

Les flocons blancs ou jaunes se désagrégent rapidement, sous l'influence de l'agitation, avec un liquide neutre; mais cette désagrégation est lente lorsqu'ils ont été produits dans un liquide acide.

---

[1] Voir la première Partie, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXV, p. 22; la deuxième Partie, 5e série, t. III, p. 145.

A l'état floconneux, le bromure d'argent possède, à un degré plus prononcé encore que le chlorure correspondant, la faculté de clarifier des liquides opalescents par du bromure en suspension, et conserve cette propriété d'autant plus longtemps que l'acidité initiale de l'eau mère a été plus grande, demeurant, toutefois, comprise entre 1 et 10 pour 100.

Les flocons blancs ou jaunes, mais surtout jaunes, abandonnés à eux-mêmes dans leur eau mère, dans de l'eau pure, ou dans de l'eau acidulée, s'agglutinent et prennent à la longue la forme d'une masse plastique, d'un blanc légèrement jaunâtre ou d'un jaune intense, suivant l'état primitif des flocons. Lorsque le bromure est arrivé au maximum d'agglutination, si on l'abandonne à lui-même dans l'air, il se contracte lentement, durcit et finit par se transformer en une masse d'un jaune intense, opaque, sonore, analogue, sauf la couleur, au chlorure chauffé à 200 degrés, après son agglutination.

Le bromure floconneux blanc ou jaune noircit très-rapidement à la lumière la plus diffuse; à l'état agglutiné, il éprouve la même altération, mais, après sa contraction et son durcissement, la lumière diffuse le rend superficiellement verdâtre.

En séjournant dans une solution d'un acétate alcalin, les flocons de bromure se désagrégent spontanément. Je reviendrai plus loin sur cette action.

B. — *Du bromure pulvérulent.*

Le bromure floconneux se transforme en bromure pulvérulent sous l'influence de l'agitation avec l'eau, très-rapidement lorsque les flocons ont été produits dans un liquide neutre, et très-lentement pour le bromure qui a pris naissance au sein d'un liquide acide. Il change ainsi de teinte : le blanc, ainsi que le jaune, arrivé à l'état de

division extrême, produit une poudre très-fine d'un blanc jaunâtre mat à la lumière diffuse ordinaire, et d'un gris terne légèrement verdâtre à la lumière jaune.

Quand il est délayé, le bromure pulvérulent forme une bouillie avec l'eau; cette bouillie, versée dans un entonnoir muni d'un tampon de toile, retient très-fortement l'eau. En se séchant à l'air libre, mais à l'abri de la lumière, le bromure se contracte, tout en restant pulvérulent et blanc jaunâtre. Le moindre attouchement le divise; mais, chauffé après la dessiccation, il durcit fortement, en acquérant une teinte d'un jaune pur et intense.

A l'état de bouillie, il est moins altérable par la lumière diffuse que le bromure floconneux blanc ou jaune; mais, séché à la température ordinaire, il s'altère incomparablement plus vite que le chlorure pulvérulent desséché spontanément.

Il existe un bromure pulvérulent d'un blanc perlé que je crois être un état particulier du bromure grenu.

C. — *Du bromure grenu.*

Lorsqu'on verse dans de l'eau en ébullition du bromure floconneux ou pulvérulent délayé dans de l'eau, à l'instant même ce composé se transforme en une poussière d'une ténuité extrême qui est du bromure grenu. On le produit directement, en ajoutant à une solution bouillante d'azotate d'argent au millième une quantité suffisante d'une solution également bouillante et très-étendue de bromure d'ammonium.

La poussière grenue résultant de la désagrégation des flocons est d'un blanc jaunâtre *terne*, tandis que celle qui provient de la transformation du bromure pulvérulent ou qui prend naissance à l'aide de liqueurs très-diluées est d'un blanc jaunâtre *brillant*.

Sous l'influence d'une ébullition prolongée pendant plu-

sieurs jours, l'eau étant constamment remplacée, le bromure grenu terne se modifie; il se divise de plus en plus, au point de rester complétement en suspension et rendant l'eau blanche. Le bromure suspendu présente dans ce cas un reflet brillant, et ne se dépose que par un repos très-prolongé. Séparé du liquide, il est d'un blanc *perlé*. Le bromure perlé devient d'un jaune pur intense par son contact avec une solution concentrée de bromure d'ammonium. Cette transformation est pour ainsi dire instantanée. Le bromure grenu terne ou brillant et la modification d'un blanc perlé résultant de l'action de l'eau en ébullition sur les deux premiers constituent les corps les plus altérables, sous l'influence de la lumière, que je connaisse. Il suffit de les faire bouillir pendant deux à trois secondes avec de l'eau dans la flamme d'un bec de Bunsen, brûlant avec excès d'air, pour les noircir. A cause de cette altérabilité extrême, les expériences n'ont été possibles qu'en s'entourant de précautions exceptionnelles. Ainsi la production du bromure grenu et sa transformation en bromure blanc perlé ont été effectuées dans des appareils à reflux, entourés de feuilles métalliques. Le maniement de ces corps a eu lieu dans l'obscurité, et l'examen s'est effectué sur des portions séparées et portées ensuite dans un lieu éclairé soit à la lumière jaune, soit à la lumière diffuse.

Le bromure blanc perlé passe, par la fusion, à l'état jaune pur intense.

D. — *Du degré de solubilité du bromure d'argent dans ses différentes modifications.*

Les bromures d'argent floconneux ou pulvérulent peuvent être considérés comme insolubles dans l'eau pure et dans l'eau acidulée par les acides azotique, sulfurique et acétique, à une température comprise entre zéro et 33 de-

grés, tandis qu'à une température supérieure à 33 degrés ils sont sensiblement solubles.

Le bromure grenu blanc jaunâtre ou blanc perlé ne donne des preuves certaines de solubilité qu'à une température supérieure à 50 degrés, et quoiqu'il soit encore très-faiblement soluble à 100 degrés, il l'est néanmoins assez pour que son coefficient de solubilité puisse être mesuré avec exactitude.

Lorsqu'à la température ordinaire on ajoute à de l'eau contenant de $\frac{1}{2000000}$ à $\frac{1}{2500000}$ d'argent sous forme d'azotate une quantité correspondante d'acide bromhydrique ou d'un bromure, on voit apparaître, au bout de *trois minutes au maximum,* une zone opalescente au fond si l'eau est pure et, au contraire, à la surface si elle est acidulée par 1 à 5 pour 100 d'acides azotique, sulfurique ou acétique normaux.

En portant la dilution du liquide au double, c'est-à-dire de $\frac{1}{4000000}$ à $\frac{1}{5000000}$ d'argent, l'addition d'une quantité équivalente d'acide bromhydrique ou de bromure y produit au bout de douze à quinze minutes un trouble non douteux, qui se manifeste soit au fond, soit à la surface du liquide, suivant qu'on opère avec de l'eau pure ou avec de l'eau acidulée.

On parvient encore à constater la présence du bromure lorsque l'eau ne renferme plus que $\frac{1}{10000000}$ d'argent dissous; mais, d'après des essais répétés à plusieurs années de distance, c'est là la limite extrême à laquelle on parvient à apercevoir ce composé. En effet, en prenant de l'eau pure ou acidulée, contenant 0,0000001 d'argent dissous, et en transformant le métal en bromure, celui-ci se manifeste dans le liquide qui perd sa limpidité absolue, surtout si l'on a soin de se servir d'eau pure comme terme de comparaison et d'observer les liquides sous des colonnes identiques d'*au moins* 10 centimètres de hauteur.

De l'eau pure ou acidulée qui a été mise, pendant des

heures, en contact avec du bromure, sous les différentes modifications que j'ai décrites, à une température comprise entre zéro et 33 degrés, et qui a été ramenée ensuite vers zéro, conserve sa limpidité, lors même qu'elle est observée sous une hauteur de colonne de $0^m,150$; elle ne perd pas davantage sa transparence par l'addition de liqueurs décimes d'argent ou de bromure. Au contraire, lorsque le contact a eu lieu à une température supérieure à 33 degrés, et *notamment avec le bromure floconneux*, ces liquides en se refroidissant perdent leur limpidité initiale, et l'opalescence ainsi produite est en rapport avec l'élévation de la température; l'effet est également plus prononcé avec de l'eau acidulée qu'avec de l'eau pure.

Les liqueurs décimes rendent opalescents les liquides qui ont dissous du bromure d'argent. Pour une température et un volume de solution donnés, le trouble est d'une intensité égale, lorsqu'on ajoute aux liquides de part et d'autre des volumes de liqueur décime d'argent ou de bromure alcalin identiques. J'ai constaté cette identité pour des liquides à température constante de 45, de 60, de 75 degrés, et en les observant sous des hauteurs de colonnes qui ont varié de $0^m,100$ à $1^m,150$. L'observation est d'autant plus facile que la température du liquide a été plus élevée. En effet, dans ce cas, le bromure est devenu grenu, état sous lequel il est le plus stable; en opérant sur des solutions faites entre 35 et 50 degrés, le trouble qui se produit par les liqueurs décimes éprouve des changements continuels, comme, du reste, le fait se présente pour le bromure précipité à la température ordinaire, ainsi que je l'établirai plus loin, et que je l'ai exposé déjà pour le chlorure d'argent floconneux. La comparaison des troubles doit donc se faire au moment de leur production, et sur des liquides qui ont subi la même somme de mouvement.

E. — *De la solubilité du bromure grenu dans l'eau pure et dans l'eau acidulée.*

J'ai déterminé la solubilité du bromure grenu dans l'eau bouillante par le moyen auquel j'ai eu recours pour établir la solubilité du chlorure grenu; j'ai donc cherché les quantités de liqueur décime d'argent et de bromure d'ammonium, prises à volumes égaux, que l'on peut ajouter à un volume donné d'eau pure portée à 100 degrés sans que ce liquide, maintenu à volume constant, perde sa limpidité absolue.

En opérant successivement sur 100, 200, 500 et 1000 centimètres cubes, je me suis assuré que 1 litre dissout complétement le bromure formé par $0^{gr},002$, au minimum, et $0^{gr},00205$ d'argent, au maximum. L'eau bouillante dissout donc, en moyenne, 0,000003502 de son poids de bromure d'argent.

En substituant à l'eau pure de l'eau acidulée par 1 pour 100 de son volume d'acide azotique, et en agissant, du reste, comme je l'ai dit ci-dessus, j'ai trouvé que 1 litre de ce liquide dissout le bromure formé par 0,00300 à $0^{gr},00305$ d'argent, soit en moyenne 000000543 de son poids. Pendant cette dernière détermination, j'ai constaté qu'à la température de 100 degrés, l'acide azotique exerce une action altérante très-sensible sur le bromure. Ce n'est qu'après une série de tâtonnements que je suis parvenu à fixer exactement la limite. Avant d'avoir observé cette altération, j'ai pu me tromper de 10 pour 100 sur le coefficient de solubilité ([1]).

([1]) J'ai repris dans le même but des expériences comparées sur le chlorure d'argent grenu, et j'ai trouvé également qu'à 100 degrés l'eau acidulée par 1 pour 100 d'acide azotique normal exerce sur lui une action altérante, mais moins rapidement que sur le bromure. Ces essais ont confirmé, toutefois, l'exactitude des résultats consignés dans la première partie de ce travail.

Une solution de bromure grenu, dans l'eau pure ou dans l'eau acidulée, se conduit, par rapport aux liqueurs décimes, absolument comme une solution correspondante de chlorure grenu ; l'addition de la plus petite fraction de liqueur décime produit immédiatement un précipité dans la solution *saturée*. La constatation de l'instant de la formation de ce précipité est très-difficile à faire, parce que, à l'état grenu, le bromure est plus ou moins *transparent* et brillant, tandis que celui qui se forme dans une solution de chlorure grenu est *opaque* et terne.

J'ai essayé de déterminer la solubilité du bromure grenu depuis 50 jusqu'à 100 degrés ; à cet effet, j'ai préparé des solutions qui, à 100 degrés, étaient respectivement de 0,9 à 0,1 de la saturation. Ayant ensuite abandonné ces solutions à un refroidissement lent, j'ai cherché la température à laquelle chacune d'elles perdait sa limpidité absolue. J'ai échoué dans ces tentatives. Un liquide qui, au début, n'est pas à l'état de saturation peut, en se refroidissant, rester transparent, quoique contenant en solution une quantité double et même triple de bromure correspondant à cette température. Lorsque l'opalescence s'effectue, on voit, au moment même, se produire un trouble notable, dû à la séparation de l'excédant de bromure. La solution aqueuse de bromure peut donc exister à l'état de sursaturation. Le même fait se présente pour une solution dans l'eau acidulée par l'acide azotique ou sulfurique, et les mêmes phénomènes se présentent avec le chlorure grenu.

Après cet insuccès, j'ai tenté la voie inverse, c'est-à-dire que j'ai cherché à quelle température deviennent limpides des liquides qui, à 100 degrés, sont de 0,9 à 0,1 de la saturation, et qu'on a laissés se troubler par le refroidissement. J'ai également échoué dans cette entreprise. Le bromure grenu, une fois séparé de l'eau, s'y redissout avec une lenteur extrême ; ainsi j'ai pu porter jusqu'à l'ébulli-

tion, sans les éclaircir complétement, des liquides contenant en suspension 0,7 de la quantité que l'eau peut dissoudre à 100 degrés.

F. — *De la quantité d'argent nécessaire pour précipiter une unité de bromure d'argent dissous.*

J'ai dit plus haut qu'une solution bouillante, saturée de bromure grenu, se trouble fortement tant par la liqueur décime d'argent que par la liqueur décime d'acide bromhydrique ou de bromure d'ammonium, en donnant naissance à un précipité brillant cristallin; mais, quelle que soit la quantité de l'une ou de l'autre liqueur décime ajoutée, on ne parvient pas à éliminer parfaitement la totalité du bromure dissous. En effet, un liquide dont on a précipité, à l'aide d'une liqueur décime, en excès, tout le bromure susceptible d'être séparé à 100 degrés, et qu'on a maintenu longtemps à ce degré pour l'éclaircir autant que possible par ce repos, se trouble assez fortement, quand on vient à l'abandonner au refroidissement, et dépose, par un repos suffisant, du bromure grenu, blanc jaunâtre et terne.

Une solution *non saturée* de bromure grenu ne précipite pas instantanément par les liqueurs décimes; suivant l'état de saturation, elle exige des quantités variables de liqueurs décimes, et celles qui, à la température de 100 degrés, sont sensiblement au-dessous de 0,5 de la saturation, ne précipitent pas, tant que par l'abaissement de la température, leur état de saturation n'est pas porté vers 0,5. Ainsi on ne peut pas constater dans l'eau en ébullition la présence d'une quantité de bromure d'argent *soixante* fois plus grande que celle qu'on y découvre à la température ordinaire.

On le voit, le bromure grenu d'argent se conduit donc absolument comme le chlorure grenu.

Les difficultés que j'ai rencontrées pour rechercher la quantité de liqueur décime nécessaire pour précipiter une unité de chlorure d'argent grenu dissous, je les ai retrouvées considérablement augmentées pour le bromure grenu, à cause de son état physique particulier. Néanmoins, comme il importe, au point de vue des principes, de s'assurer si le rapport de 1 à 3, qu'on obtient dans toutes les expériences sur le chlorure, se retrouve également pour le bromure, j'ai mis tous mes soins à essayer de résoudre ce problème. J'ai suivi dans ce but la méthode que j'ai fait connaître pour le chlorure grenu, et qui consiste à rechercher la quantité de liqueur décime d'argent ou de chlorure d'ammonium qu'on peut ajouter à des solutions de chlorure grenu, de saturation donnée, avant d'y provoquer un trouble *permanent*. Ainsi que je l'ai expliqué pour le chlorure grenu, *ces quantités représentent les rapports cherchés*.

Dans l'application de cette méthode au chlorure, le point délicat à saisir est celui où le précipité produit à la surface du liquide, par l'addition de la liqueur décime, cesse de se redissoudre. La même observation est applicable au bromure; de plus, celui-ci ne se sépare pas de la solution avec la même rapidité que le chlorure, et, redevenu libre, il se redissout avec incomparablement plus de difficultés; le bromure est *dix fois* moins soluble que le chlorure, mais la cause principale de l'obstacle réside dans l'état *translucide* et brillant du bromure qui prend naissance par l'addition au liquide de la minime quantité d'argent ou de bromure alcalin. Je dis quantité minime, car l'addition de cinq gouttes de liqueur décime ne correspond qu'à l'élimination de $0^{gr},0008$ de bromure, réparti dans un litre de liqueur d'épreuve; soit à 0,00000008 d'argent à l'état de bromure translucide. Avant d'avoir constaté ce fait, j'ai été induit complétement en erreur, et les chimistes qui tenteront de répéter ces expériences

lutteront contre les mêmes obstacles, avant d'arriver au résultat définitif.

Le seul moyen que j'aie trouvé de me mettre à l'abri d'une erreur de jugement, c'est d'avoir, comme témoin, un vase de dimensions identiques et contenant le même volume d'eau, au milieu de ceux qui renferment les liqueurs d'épreuve, dans lesquelles on cherche à saisir le moment de la formation d'un trouble permanent par l'addition de l'azotate d'argent ou par celle du bromure d'ammonium décimes. Pour contrôler les résultats observés, il est indispensable de placer les vases chauffés à 100 degrés, *devant* et *sur un fond noir mat*, et de regarder alternativement les liquides latéralement et de haut en bas.

On a opéré ainsi, en double, sur des volumes de 500 centimètres cubes et sur des liquides saturés, ou sur des liquides placés de 0,8 à 0,5 de la saturation. Les résultats obtenus ont été les mêmes, soit qu'on ait employé l'argent ou le bromure pour déterminer le moment de la formation du trouble permanent; mais l'observation est légèrement facilitée par l'emploi du bromure d'ammonium. Cependant, à mesure qu'on s'éloigne de plus en plus de la saturation, l'effet opalescent produit par l'addition de la liqueur décime diminue. Cette diminution est déjà très-sensible à 0,7 de la saturation, et à 0,5, lorsqu'on a réalisé l'opalescence, l'addition d'une quantité plus grande de liqueur décime ne l'augmente plus sensiblement.

Ces faits sont dus, je le pense du moins, à l'état de dilution extrême des liquides sur lesquels on est obligé d'opérer et de l'imperfection relative du sens de la vue.

Le tableau suivant contient les résultats obtenus :

Précipitation du bromure d'argent grenu dissous dans l'eau pure.

ÉTAT DE SATURATION.	QUANTITÉ D'ARGENT	
	à l'état de bromure grenu en solution par 500 centimètres cubes à 100 degrés.	nécessaire pour produire un trouble permanent.
	gr	gr gr
1,0..................	0,00100	0,00005 à 0,00010
0,8..................	0,00080	0,00060 à 0,00070
0,7..................	0,00070	0,00090 à 0,00095
0,6..................	0,00060	0,00120 à 0,00125
0,5..................	0,00050	0,00150 à 0,00155

La saturation moyenne des liquides non saturés étant 0,65 et le poids moyen de l'argent manquant à l'état de bromure étant $0^{gr},00035$, le poids moyen de l'argent nécessaire pour produire le trouble permanent est de $0^{gr},00105$ à $0^{gr},001075$; mais 0,00035 : 0,001075 :: 100 : 307, c'est-à-dire le rapport de 1 à 3 que présente le chlorure dans ses différentes modifications.

Ces déterminations délicates ont été répétées, à trois reprises différentes, et ont donné les mêmes résultats. Je n'ai aucun doute sur leur parfaite exactitude dans les conditions où elles ont été exécutées.

J'ai tenté de contrôler ces résultats en me servant d'eau acidulée par 1 pour 100 d'acide azotique normal, dont le coefficient de solubilité est supérieur à celui de l'eau pure; mais j'ai échoué dans cette tentative. Les données ne sont pas constantes : elles croissent avec le temps employé aux déterminations. Cet effet est dû à l'action altérante exercée à 100 degrés par l'acide azotique sur le bromure dissous. J'ai déjà eu, du reste, l'occasion de signaler cette décomposition à l'occasion de la détermination du coefficient de solubilité du bromure grenu dans l'eau acidulée. Il se forme de l'azotate d'argent avec élimination d'acide bromhydrique.

G. — *De la solubilité du bromure d'argent floconneux dans les acétates alcalins.*

M'étant proposé d'étudier l'action de l'acétate mercurico-sodique ou ammonique sur le bromure d'argent, j'ai dû examiner préalablement l'influence exercée par les acétates alcalins seuls.

Le bromure d'argent floconneux, blanc ou jaune, mis en suspension dans des solutions d'acétates alcalins, contenant de 1 à 10 pour 100 de leur volume de solution saturée à 15 degrés, se désagrége *à la longue* et *rapidement* sous l'influence d'une vive agitation. Les flocons blancs ou jaune intense se transforment, ainsi, en une poudre globulaire d'un jaune très-pâle. Si l'on filtre la solution *avant* la désagrégation complète des flocons, on obtient un liquide limpide, qui devient fortement opalescent, par l'addition de la liqueur décime d'argent ou par celle du bromure d'ammonium.

Quant à la désagrégation, la solution et la précipitation, le résultat est absolument le même, lorsqu'on remplace dans ce mélange de 1 à 5 pour 100 d'eau par un volume correspondant d'acide acétique normal. Dans ce cas, les liquides s'éclaircissent très-rapidement par le repos, ce qui n'a lieu que très-difficilement pour des liqueurs neutres.

Le bromure d'argent floconneux, si insoluble à froid, dans l'eau pure et dans l'eau acidulée, se dissout donc dans les solutions d'acétates alcalins neutres ou acidifiées. Cette solution se conserve intacte lorsqu'elle est parfaitement limpide, mais quand elle est rendue opaline par du bromure provenant du mélange de liqueurs décimes, ou même qu'elle contient du bromure pulvérulent en suspension, abandonnée à elle-même, elle s'altère pendant que l'éclaircissement et le dépôt du précipité s'effectuent. *Cette altérabilité est telle que la liqueur peut se dépouiller ainsi*

complétement de toute trace de brome et d'argent. Une solution de bromure dans les acétates se conduit donc comme la solution aqueuse du chlorure floconneux qui abandonne ce composé dans les mêmes circonstances.

Lorsqu'on fait passer au travers d'une couche épaisse de bromure d'argent floconneux de l'eau contenant 1 pour 100 de son volume de solution saturée d'acétate de sodium, l'opalescence produite par la liqueur décime d'argent dans le liquide filtré diminue et démontre que celui-ci contient de moins en moins de bromure en solution. Au bout de douze heures, le dissolvant peut traverser une couche de bromure de 5 centimètres de hauteur, sans en prendre la moindre trace. Les liqueurs décimes ne produisent plus le moindre trouble dans le liquide filtré. Les flocons de bromure sont transformés en une poudre globulaire d'un jaune très-pâle, qui peut rester très-longtemps en suspension dans l'eau pure et dans l'eau acidulée.

En agitant une solution de bromure d'argent dans les acétates alcalins avec des flocons de bromure, pendant le temps nécessaire pour en opérer la désagrégation complète, *le liquide filtré ensuite ne contient plus de trace de bromure métallique dissous.*

Ainsi une solution d'un acétate alcalin dissout le bromure d'argent floconneux, et cette solution jouit de la propriété de modifier le bromure, en le rendant ensuite insoluble, et se dépouille en même temps du composé qu'elle tenait en solution.

Les bromures d'argent pulvérulent ou grenu sont absolument insolubles, à froid, dans les solutions diluées ou concentrées d'acétates alcalins.

Une solution de bromure d'argent dans l'acétate sodique, préparée dans l'obscurité complète, de la manière que je vais l'indiquer ci-dessous, éprouve une opalescence d'une intensité égale, par l'addition de 5 à 10 pour 100 de son volume de liqueur décime d'argent ou de bromure d'am-

monium. J'ai mesuré cette opalescence, en opérant sur des colonnes cylindriques de liquide qui ont varié de $0^m,100$ à $0^m,150$ de hauteur sur $0^m,100$ de diamètre.

En se dissolvant à froid, le bromure ne semble donc pas éprouver d'altération chimique.

Malgré l'instabilité de la solution du bromure floconneux dans les acétates, j'ai cherché néanmoins à déterminer le degré de solubilité et en même temps la quantité de liqueur décime nécessaire pour précipiter une unité de ce composé en solution. Dans ce but, j'ai employé un liquide acide et composé de :

Eau	970cc
Acide acétique normal	20
Solution d'acétate de sodium saturée à 15 degrés.	10
	1000

Pendant que le liquide était mis en léger mouvement à l'aide d'un agitateur de verre, on y a laissé tomber d'une part de la liqueur décime d'argent et d'autre part de la liqueur décime de bromure d'ammonium, à volumes égaux, tant que le bromure formé ainsi s'est instantanément dissous. Après avoir atteint ce résultat, on a continué à ajouter, goutte à goutte, les liqueurs décimes, jusqu'à ce que le liquide devînt manifestement opalin et restât ainsi après une attente de trente minutes.

Lorsque le liquide est loin de la saturation, le bromure se dissout assez rapidement, à mesure qu'il se forme; mais, quand on approche de ce terme, la solution se fait avec une grande lenteur. En agissant ainsi, on trouve que 1000 centimètres cubes dissolvent, tout en restant parfaitement limpides, le bromure de $3^{cc},8$ à $4^{cc},0$ de liqueurs décimes et qu'à cette limite on peut encore y dissoudre, avant de produire une opalescence permanente, le bromure formé de $0^{cc},25$ de liqueurs décimes.

D'où il résulte que l'eau acidulée à l'acide acétique et

contenant *un centième* de son volume de solution d'acétate de sodium saturée à 15 degrés dissout à froid, par litre, $0^{gr},0079$ de bromure d'argent, c'est-à-dire au delà du *double* de la quantité de bromure grenu que dissout le même volume d'eau bouillante pure.

Pour fixer la limite exacte, j'ai répété cette détermination à plusieurs reprises, et je suis arrivé constamment au même résultat, en me plaçant dans des conditions identiques. Ces essais m'ont permis de confirmer l'exactitude des déductions tirées des expériences précédentes au sujet de la stabilité de la solution de bromure non saturée et de l'instabilité extrême de la solution à l'état de saturation et surtout de légère opalescence. Ainsi, lorsqu'on arrête l'addition des liqueurs décimes à $3^{cc},8$ à 4 centimètres cubes au maximum, par litre, la solution produite peut se conserver limpide pendant une semaine. Si l'on abandonne, au contraire, à elle-même la solution saturée et très-légèrement opalescente, on s'aperçoit que l'opalescence augmente graduellement et que, du jour au lendemain, le liquide a déposé le bromure d'argent qui y était dissous. En effet, le liquide décanté peut dissoudre de nouveau du bromure floconneux en quantité égale à celle qu'il avait prise la veille, pour être amené à saturation. Le bromure se sépare d'une manière si complète que les liqueurs décimes ne produisent pas la plus légère opalescence dans le liquide devenu limpide.

Avant de connaître l'action mutuelle exercée par une solution de bromure dans les acétates alcalins sur le bromure floconneux, j'avais institué, en double, deux essais, dans le but de déterminer la quantité de liqueur décime nécessaire pour éliminer une unité de bromure dissous. Ces essais ont échoué, mais ces insuccès renferment des enseignements pour les chimistes qui tenteraient dans la suite de compléter ces expériences : je vais les exposer brièvement.

On a versé 100 centimètres cubes de solution de bromure, préparée comme il est dit ci-dessus, sur du bromure floconneux, bien lavé, représentant un gramme d'argent et contenu dans deux flacons d'essai. Après quelques instants d'agitation, on a filtré une portion de chaque liquide pour l'essayer aux liqueurs décimes d'argent ou de bromure. *Ces liquides n'ont éprouvé aucun trouble.* Avant leur contact avec le bromure, ils contenaient cependant l'un et l'autre $0^{gr},00079$ de bromure en solution. L'expérience, répétée une seconde fois, a fourni le même résultat négatif. Quelques instants d'agitation avaient suffi pour éliminer complétement le bromure dissous.

Pour parvenir à exécuter les opérations, sans imprimer des secousses vives qui provoquent rapidement la séparation du bromure dissous et l'insolubilité du bromure floconneux employé, j'ai eu recours au moyen suivant :

J'ai pesé $7^{gr},875$ d'azotate d'argent fondu et pur, que j'ai introduit dans un flacon d'un litre et dissous dans 300 centimètres cubes d'eau; j'ai ajouté de l'ammoniaque liquide en quantité suffisante pour redissoudre le précipité produit, et j'ai transformé l'azotate ammoniacal en acétate, à l'aide d'une addition d'acide acétique employé en quantité double de celle nécessaire pour saturer l'ammoniaque. Après avoir placé le flacon pendant une demi-heure dans un bain de glace, j'ai précipité la solution à l'aide d'un demi-litre de liqueur normale de bromure d'ammonium, titré exactement avec une autre partie du même sel d'argent. Le bromure produit ainsi était blanc, en très-gros flocons, mais ayant une grande tendance à se diviser. Afin d'éviter leur désagrégation, on s'est borné à retourner le flacon plusieurs fois sur lui-même. Bien avant qne l'eau se fût éclaircie complétement, on a abandonné le flacon quelques instants au repos, puis on a décanté le plus possible l'eau mère, dont on a filtré une partie à travers

une couche épaisse d'asbeste. La liqueur filtrée n'était pas d'une limpidité absolue, mais elle était, toutefois, assez transparente pour être soumise à l'essai des liqueurs décimes, qui, l'une et l'autre, y ont produit une opalescence très-prononcée et d'égale intensité.

On a procédé ensuite au lavage des flocons. A cet effet, on les a mis simplement en suspension dans un liquide contenant 1 pour 100 de solution saturée à 15 degrés d'acétate de sodium et 2 pour 100 d'acide acétique normal. On a obtenu cette suspension en retournant le flacon plusieurs fois sur lui-même. On a répété à dix reprises les opérations. Les flocons s'étaient assez bien conservés, mais avaient passé du blanc au blanc jaunâtre.

Après avoir séparé, autant que possible, le dernier liquide de lavage, on l'a remplacé par 400 centimètres cubes de nouvelle solution, dans laquelle on a maintenu les flocons en suspension pendant vingt minutes, à l'aide d'un léger courant d'air. La solution est devenue assez sensiblement opalescente. On a prélevé successivement les quantités de liquide nécessaires pour en obtenir 200 centimètres cubes qu'on a filtrés au travers de l'asbeste.

D'une part, on a introduit ces 200 centimètres cubes dans un vase en verre poli, à parois très-minces, et on les a précipités à l'aide de 2 centimètres cubes de liqueur décime de bromure d'ammonium. Le liquide trouble, abandonné à l'éclaircissement spontané, a déposé $0^{gr},0011$ de bromure d'argent, représentant $0^{gr},00063$ d'argent, soit $0^{gr},000315$ pour 100 centimètres cubes.

D'autre part, immédiatement après avoir prélevé ces 200 centimètres cubes, on a divisé en deux portions égales le restant du liquide avec le bromure en suspension. Chaque portion, mesurant 100 centimètres cubes de dissolvant, a été versée dans un flacon d'essai et l'on a procédé à la recherche, sur l'une des parties, de la quantité de liqueur décime d'argent, et sur l'autre de la quantité

de bromure décime, nécessaires pour l'élimination complète du bromure d'argent en solution.

L'agitation opérant la désagrégation des flocons, on a dû nécessairement s'en abstenir. Pour amener constamment les liqueurs à l'état de saturation de bromure correspondant à la quantité de liqueur décime ajoutée, on a, après chaque addition, retourné seulement, et pendant douze à quinze minutes, les flacons sur eux-mêmes, et, pour produire des liquides d'essai limpides, on a eu recours à la filtration à travers une couche épaisse d'asbeste.

Ces opérations, qui ont été d'une grande difficulté d'exécution, ont duré neuf heures. Pour atteindre la limite extrême, il a fallu 1 centimètre cube de liqueur décime d'argent et $0^{cc},90$ de liqueur décime de bromure d'ammonium.

Le surlendemain, ces opérations ont été reprises, en se plaçant identiquement dans les mêmes conditions pour la composition du dissolvant, et tenant les flocons de bromure en suspension dans les liquides, exclusivement *à l'aide du courant d'air*.

Voici les résultats fournis par ce nouvel essai :

200 centimètres cubes de liquide parfaitement limpide ont laissé déposer $0^{gr},0013$ de bromure lavé et séché, représentant $0^{gr},000746$ d'argent, ou $0^{gr},000373$ par 100 centimètres cubes; et 100 centimètres cubes du même liquide, pour se dépouiller complétement de bromure, ont exigé, d'un côté, $1^{cc},15$ de liqueur décime d'argent et $1^{cc},05$ de liqueur décime de bromure d'ammonium.

Les quantités constatées dans ces deux expériences conduisent aux rapports suivants :

$$1^{o}\left\{\begin{array}{l}0,000315 : 0,0010 :: 100 : 314\\ 0,000315 : 0,00095 :: 100 : 286\end{array}\right.$$

$$2^{o}\left\{\begin{array}{l}0,000373 : 0,00115 :: 100 : 308\\ 0,000373 : 0,00105 :: 100 : 295\end{array}\right.$$

La moyenne de ces rapports est de 100 à 301, soit de 1 à 3.

Ces expériences établissent donc qu'une unité de bromure floconneux dissous dans un acétate alcalin exige, pour être précipitée, soit trois unités de bromure, soit trois unités d'un sel d'argent, ce qui est d'accord avec les observations faites sur la solution bouillante de bromure grenu. Le bromure et le chlorure d'argent en solution se conduisent donc d'une manière identique.

De l'influence exercée par les solutions mercuriques sur le bromure d'argent.

H. — *De la solubilité du bromure d'argent dans l'azotate mercurique.*

L'effet exercé par l'azotate mercurique sur le bromure d'argent est plus prononcé encore que sur le chlorure de ce métal. Un millième de mercuricum à l'état d'azotate rend absolument impossible l'essai de l'argent par le bromure ou par l'acide bromhydrique. En effet, il suffit de cette minime quantité de cet azotate pour donner au bromure d'un gramme d'argent l'aspect du chlorure qui a été mis en présence de ce sel, et de plus le liquide filtré *immédiatement* après le contact précipite à la fois par les liqueurs décimes d'argent et de bromure d'ammonium, mais inégalement et incomparablement plus par ce dernier.

En laissant digérer, pendant quinze minutes, du bromure floconneux bien lavé, avec de l'eau renfermant 1 pour 100 de son volume de solution normale d'azotate mercurique, et en filtrant ensuite la liqueur laiteuse au travers de l'asbeste, on obtient un liquide qui précipite fortement par les liqueurs décimes et par une solution saturée d'acétate de sodium.

Lorsqu'on laisse éclaircir spontanément la liqueur dont

on a précipité le bromure à l'aide de l'acétate de sodium, le liquide limpide décanté n'éprouve aucune opalescence par l'azotate d'argent, mais se trouble très-fortement par la liqueur décime de bromure d'ammonium.

100 centimètres cubes d'eau, avec addition de 10 centimètres cubes de solution normale d'azotate mercurique, dissolvent, à la température ordinaire, le bromure formé par $0^{gr},022$ d'argent, soit $0^{gr},0383$ de ce composé. Cette solution se conserve inaltérée hors du contact d'un excès de bromure d'argent; mais, agitée avec un grand excès de ce composé, elle se dépouille de plus en plus de brome, au point de précipiter, de moins en moins, par l'argent et, de plus en plus, par la liqueur normale de bromure d'ammonium. A la fin le brome est éliminé du liquide, qui se conduit comme une solution d'azotate d'argent.

Ainsi il est indubitable que l'azotate mercurique décompose le bromure d'argent en le dissolvant. En présence d'un excès de bromure, on trouve de l'azotate d'argent libre.

I. — *De la solubilité du bromure d'argent dans l'acétate mercurique.*

Le bromure d'argent floconneux, mis en contact de l'eau pure ou acidifiée par l'acide acétique, et contenant de $\frac{1}{2}$ à 1 pour 100 de son volume de solution normale d'acétate mercurique, change immédiatement d'aspect; les flocons se transforment en une poudre blanche, et sous l'influence de la moindre agitation le liquide devient blanc, laiteux et mousseux.

En filtrant une solution d'acétate mercurique, au centième, au travers d'une couche épaisse de flocons de bromure, on obtient un liquide parfaitement limpide qui se trouble à peine par la liqueur décime d'argent, mais qui devient très-fortement opaline par la liqueur décime d'a-

cide bromhydrique. Ces essais, répétés à plusieurs reprises, ont donné constamment le même résultat.

L'acétate mercurique dissout de la même manière toutes les autres modifications du bromure argentique et l'action dissolvante est également suivie d'une altération sensible du bromure.

A la température de 20 degrés, l'eau contenant 10 pour 100 de son volume de solution normale d'acétate mercurique, soit $0^{gr},100$ de mercure, dissout le bromure formé par $0^{gr},007$ d'argent, ou $0^{gr},0122$ de ce composé. Cette solution se conserve limpide et les acétates alcalins y produisent un trouble de bromure d'argent.

L'acétate mercurique réagit donc sur le bromure d'argent absolument de la même manière que le fait l'azotate mercurique, dont l'action est à la fois dissolvante et altérante.

Au point de vue de l'essai des matières d'argent par le brome, il importe de savoir si la présence d'un acétate alcalin empêche l'action décomposante de l'acétate mercurique sur le bromure de s'effectuer, ainsi que je l'ai constaté pour le chlorure d'argent.

Dans ce but, j'ai institué un grand nombre d'essais : je vais faire connaître ceux qui intéressent le présent travail.

J'ai préparé quatre témoins, n°s 1, 2, 3 et 4 d'un gramme d'argent chacun. Le métal, après avoir été dissous, a été transformé en bromure à l'aide d'une solution normale d'acide bromhydrique. Le bromure d'argent a été lavé à l'eau jusqu'à la disparition de toute trace d'acide, puis a été agité avec une solution diluée d'acétate d'ammonium pour l'amener à l'état de division extrême qu'il acquiert sous cette influence. Il a été lavé ensuite une seconde fois à l'eau pure.

J'ai mis ces bromures, pendant vingt minutes, en suspension dans de l'eau acidulée par 2,5 pour 100 de son volume d'acide acétique normal, et contenant en outre res-

pectivement 1, 2, 4, 8 pour 100 de son volume de solution saturée à 15 degrés d'acétate de sodium, et 2,5 pour 100 de solution normale d'acétate mercurique, puis j'ai filtré les quatre liquides au travers de l'asbeste. J'ai prélevé de chacun d'eux 100 centimètres cubes que j'ai divisés en deux portions égales; j'appelle la première moitié de chaque liquide A, A', A'', A''' et la seconde moitié B, B', B'', B'''. Dans le liquide A, A', A'' A''', j'ai laissé tomber cinq gouttes de liqueur décime d'argent et dans le liquide B, B', B'', B''' j'ai ajouté cinq gouttes de liqueur décime de bromure d'ammonium.

Les portions A, A', A'', A''', qui reçurent de la liqueur décime d'argent, se troublèrent *instantanément* et l'opalescence produite devint relativement stable au bout de 3 à 5 minutes; les parties B, B', B'' et B''', auxquelles on avait ajouté le bromure d'ammonium, se sont troublées beaucoup plus lentement et l'opalescence n'est devenue stable en apparence qu'au bout de 12 à 15 minutes.

En comparant après 15 minutes d'attente l'opalescence produite dans les parties correspondantes A et B, A' et B', A'' et B'', A''' et B''', on acquiert immédiatement la certitude qu'elle n'est pas égale et de plus que les troubles ne se ressemblent pas entre eux. Ils diffèrent également de ceux que produisent ces mêmes liqueurs décimes dans la solution de bromure, faite à l'aide des acétates alcalins neutres ou acidifiés. Cette comparaison toutefois démontre que les acétates alcalins exercent une influence considérable. En effet, ayant déterminé le rapport de l'opalescence des liquides A et B et A''' et B''' contenant l'un 1 et l'autre 8 pour 100 de leur volume de solution saturée d'acétate de sodium, j'ai trouvé pour le premier ce rapport :: 100 : 115, et pour le second :: 100 : 105.

Pensant pouvoir annihiler complétement l'effet de l'acétate mercurique par un excès suffisant d'acétate alcalin, j'ai repris ces expériences, en me servant de liquides con-

tenant respectivement 10, 15, 20 et 25 pour 100 de leur volume de solution saturée d'acétate de sodium.

Les résultats ont été analogues; l'azotate d'argent décime a précipité instantanément les liquides filtrés, tandis que le trouble provenant du bromure d'ammonium a été lent à se produire et a exigé un temps au moins triple pour arriver au maximum. Il y a eu inégalité dans l'opalescence et, sous ce rapport, je n'ai pas pu constater de différence entre les liquides contenant 10, 15, 20 et 25 pour 100 de solution saturée d'acétate de sodium.

Le rapport entre l'opalescence des deux moitiés de chacun de ces liquides, précipitées, l'une par l'argent et l'autre par le bromure d'ammonium, pris à volumes égaux, a été :: 100 : 105, c'est-à-dire identique au rapport que j'ai indiqué ci-dessus pour le liquide renfermant 8 pour 100 de son volume de solution saturée d'acétate de sodium.

J'ai remplacé l'acétate de sodium par l'acétate d'ammonium; à cet effet j'ai ajouté à de l'eau acidifiée par 2 pour 100 de son volume d'acide acétique normal, dans un essai 5 et dans un second essai 10 pour 100 d'acétate d'ammonium, provenant de la saturation directe de l'acide acétique cristallisable, par l'ammoniaque sèche. Les résultats ont été les mêmes, c'est-à-dire que la précipitation du bromure d'argent par l'argent ou par le bromure d'ammonium ne s'est pas faite de la même manière : dans l'un et l'autre cas, l'aspect du bromure diffère complétement, et le rapport de l'opalescence n'est pas le même; l'écart s'élève de 5 à 7 pour 100. En somme, la présence de l'acétate mercurique se fait sentir, lors même que le liquide contient une quantité d'acétate de sodium ou d'ammonium *centuple* de celle du sel mercurique.

Malgré les différences constatées dans la précipitation et dans le rapport de l'opalescence, j'ai tenu néanmoins à déterminer les quantités de liqueur décime d'argent et de bromure d'ammonium nécessaires pour éliminer une unité

de bromure d'argent dissous par l'acétate mercurique, en présence d'un excès d'acétate de sodium.

A cet effet, j'ai institué les essais suivants : j'ai mêlé 100 centimètres cubes de solution saturée, à 15 degrés, d'acétate de sodium, 25 centimètres cubes d'acide acétique normal, 25 centimètres cubes de solution normale d'acétate mercurique et 850 centimètres cubes d'eau pure.

J'ai transformé en bromure floconneux 5 grammes d'argent, en précipitant la solution nitrique par de la liqueur normale d'acide bromhydrique. Après avoir été lavé à l'eau, le bromure floconneux a été divisé autant que possible, à l'aide de l'agitation, avec une solution diluée d'acétate d'ammonium, puis lavé de nouveau à l'eau.

J'ai fait agiter ensuite le bromure, ainsi produit, pendant une demi-heure, avec 450 centimètres cubes du dissolvant mercuriel préparé comme je viens de le dire ci-dessus. Au bout de ce temps, tout le liquide a été filtré au travers de l'asbeste, et le bromure séparé, qui était devenu d'une ténuité extrême, a été réparti en portions égales dans deux flacons d'essai. J'ai versé ensuite, dans chacun de ces flacons, 100 centimètres cubes du liquide filtré, et j'en ai introduit, dans deux vases cylindriques en verre mince et pesés, 200 centimètres cubes, répartis exactement par moitié. Après avoir précipité le liquide d'un des vases par un excès de liqueur décime d'azotate d'argent, et le liquide de l'autre vase par un excès de bromure d'ammonium, j'ai abandonné ces liqueurs, fortement, mais *inégalement* opalescentes, à l'éclaircissement spontané.

J'ai procédé ensuite, sur les 100 centimètres cubes de liquide contenu dans les deux flacons d'essai, à la détermination de la quantité de liqueurs décimes nécessaires pour éliminer le bromure d'argent dissous par l'acétate mercurique. J'ai eu naturellement recours à la filtration par l'asbeste pour obtenir des liquides limpides, propres à l'essai. La précipitation par l'argent ne présente guère de

difficulté, tant que les 0,8 du bromure dissous ne sont pas éliminés; mais, une fois cette limite atteinte, la précipitation s'effectue très-lentement et, lorsqu'on arrive vers la fin, il faut de vingt-cinq à trente minutes pour être certain du résultat. Ainsi que je l'ai déjà dit, en présence de l'acétate mercurique le bromure d'ammonium ne précipite que lentement le bromure d'argent dissous. A la fin de l'opération de l'élimination, cette lenteur est telle, que j'ai vu se produire encore un trouble après quarante-cinq minutes d'attente.

Quoi qu'il en soit de ces difficultés d'exécution, voici le résultat de ces deux essais :

100 centimètres cubes de liquide ont exigé $5^{cc},95$ de liqueur décime d'argent, et le même volume a exigé $6^{cc},10$ de liqueur décime de bromure d'ammonium pour se dépouiller de bromure d'argent dissous.

Le lendemain, les 200 centimètres cubes répartis en portions égales, dont le bromure d'argent a été précipité, et qui ont été abandonnés à l'éclaircissement spontané, étaient parfaitement limpides. Après avoir décanté les liquides, et m'être assuré que l'un ne se troublait plus par l'argent et l'autre par le bromure d'ammonium, j'ai procédé au lavage, à la dessiccation et à la pesée du bromure déposé. Le bromure précipité par l'argent était *pulvérulent* et *opaque*, et nullement attaché au vase; tandis que celui qui avait été éliminé par le bromure d'ammonium était *translucide* et fortement adhérent au verre. La pesée, faite avec les plus grands soins, a donné un poids identique pour les deux et égal à $0^{gr},0035$, représentant $0^{gr},00201$ de métal.

J'ai repris ces essais une seconde fois, en doublant le volume de la solution normale d'acétate mercurique et la solution d'acétate de sodium employées dans le précédent essai. J'ai procédé, du reste, de la manière que je viens de dire, sauf que j'ai opéré avec le bromure qui avait déjà

servi, après lui avoir fait subir des lavages répétés à l'eau pure et à la solution d'acétate mercurique et sodique. J'ai obtenu les résultats suivants :

100 centimètres cubes du liquide, qui avait été agité pendant une heure avec le bromure d'argent, ont exigé :

1° $12^{cc},45$ de liqueur décime d'argent,
2° $12^{cc},25$ » de bromure d'ammonium

pour se dépouiller complétement de bromure d'argent dissous.

100 centimètres cubes de la même solution, précipitée par un excès de bromure d'ammonium, ont déposé $0^{gr},0072$ de bromure d'argent parfaitement lavé et séché, et représentant $0^{gr},004135$ de métal.

Les données fournies par ces deux essais conduisent aux rapports suivants :

1°	0,02001	: 0,00595	:: 100	: 296
	0,00201	: 0,00610	:: 100	: 304
2°	0,004135	: 0,01245	:: 100	: 301
	0,004135	: 0,01225	:: 100	: 298

La moyenne est :: 100 : 299,7, soit :: 1 : 3.

Ces résultats tendent à prouver qu'en présence d'un excès suffisant d'un acétate alcalin l'acétate mercurique peut dissoudre, à froid, le bromure d'argent, sans lui faire subir de décomposition. L'inégalité de l'opalescence, observée constamment lors de la précipitation de la solution de bromure par l'azotate d'argent ou par le bromure d'ammonium, dépend probablement de la différence de l'état physique du composé d'argent produit dans les deux cas.

Ces résultats démontrent également qu'une molécule de bromure d'argent dissous dans l'acétate mercurico-sodique exige soit 3 molécules d'un sel d'argent, soit 3 mo-

lécules d'un bromure pour être éliminée, ainsi que je l'ai constaté pour la solution dans l'eau bouillante et dans l'acétate sodique.

Dans les deux essais décrits ci-dessus, les quantités d'acétate mercurique ont été dans le rapport de 1 à 2. Le bromure s'est trouvé dissous dans le même rapport. On serait tenté de conclure de ces expériences que la solution de bromure se fait proportionnellement au mercure employé. Or c'est là une déduction qui n'est point confirmée par l'expérience : l'état du bromure, la nature et la quantité de l'acétate alcalin en présence, et enfin le moyen d'opérer la solution, influent sur le résultat. Il y a donc ici un phénomène complexe et qui exige une étude spéciale et en dehors de l'objet de ces recherches.

J. — *De l'opalescence relative des liquides contenant en suspension du bromure et du chlorure d'argent, à l'état de division extrême.*

L'opalescence des liquides, contenant sous l'unité de volume la même quantité d'argent à l'état de bromure et de chlorure, semble être proportionnelle au poids moléculaire de ces deux composés. J'ai appliqué à cette recherche les moyens que j'ai exposés dans la deuxième Partie de ce travail pour déterminer l'opalescence relative des liquides contenant en suspension du chlorure d'argent. Je dois rappeler ici que l'opalescence de ces derniers liquides n'est pas constante. En effet, *immédiatement* après la production du chlorure, elle est représentée par un *minimum* qui passe ensuite par un état intermédiaire, état qu'elle conserve pendant une demi-heure environ, pour atteindre un *maximum,* au bout de deux à trois heures, suivant que le chlorure a pris naissance dans un liquide neutre ou acidifié. Toutefois, les changements éprouvés dans l'opa-

lescence sont constants, lorsque, toutes les conditions étant égales, ces liquides sont abandonnés à eux-mêmes.

Le bromure d'argent, suspendu dans un liquide, à l'état de division extrême, se conduit absolument comme le chlorure de ce métal; sa stabilité toutefois m'a paru plus grande que celle du chlorure. Cette analogie de propriétés ressort des expériences suivantes :

L'influence des acides étant plus prononcée sur l'état du bromure que sur l'état du chlorure, j'ai cru devoir exécuter tous les essais comparatifs avec des liquides *neutres*.

J'ai recherché d'abord les conditions dans lesquelles l'observation présente la plus grande précision. L'expérience m'ayant fait connaître que ces conditions sont remplies avec un liquide contenant par litre $0^{gr},010$ d'argent, et partant $0^{gr},013285$ de chlorure, observé sous une hauteur de colonne comprise entre $0^{m},100$ et $0^{m},150$, j'ai préparé une liqueur renfermant sous le même volume également $0^{gr},010$ d'argent et partant $0^{gr},017408$ de bromure. Pour répandre uniformément ce bromure, j'ai ajouté, d'une part, 5 centimètres cubes de solution décime d'argent à 245 centimètres cubes d'eau pure, et, d'autre part, 5 centimètres cubes de liqueur décime de bromure d'ammonium à 245 centimètres cubes d'eau, et j'ai opéré le mélange de ces deux liquides en les faisant passer à la fois par un entonnoir à long bec. La liqueur opaline produite a été versée successivement dans chacun des vases ayant contenu la solution argentifère et la solution bromurée. Pour l'observation, j'ai pris deux cylindres juxtaposés A et B, de 5 centimètres de diamètre et de 20 centimètres de hauteur, analogues à ceux que j'ai décrits dans l'exposé de la méthode, et j'ai introduit successivement dans le cylindre A une colonne de liquide opalescent variant de $0^{m},075$ à $0^{m},150$. Pendant que j'avais les yeux fixés au-dessus de l'ouverture des plans recouvrant les deux cylindres, une tierce personne a versé petit à petit dans le cylindre B du

même liquide jusqu'à ce que, de part et d'autre, l'opalescence m'ait paru égale. Pour chaque hauteur de colonne dans le cylindre A, j'ai répété trois fois l'observation dans le cylindre B. A cet effet, après avoir soustrait une petite quantité de liquide au cylindre B, on a restitué petit à petit du même liquide, jusqu'à ce que l'opalescence m'ait paru de nouveau égale.

Le tableau suivant contient les résultats observés :

HAUTEUR DE LA COLONNE				MOYENNE.
dans le cylindre A.	dans le cylindre B.			
	I	II.	III.	
m 0,075	m 0,074	m 0,074	m 0,076	m 0,07466
0,090	0,089	0,091	0,089	0,08966
0,100	0,101	0,099	0,100	0,10000
0,120	0,121	0,119	0,121	0,12030
0,130	0,132	0,132	0,129	0,13100
0,140	0,141	0,138	0,144	0,14100
0,150	0,152	0,147	0,153	0,15066

Ces essais prouvent que dans la limite de $0^m,075$ à $0^m,150$ la différence moyenne de trois observations successives d'un même liquide s'élève au maximum à 1 pour 100. Ils démontrent, en outre, que les écarts extrêmes observés entre ces trois observations successives sont réduits au minimum de 2 pour 100 pour des hauteurs de colonnes comprises entre $0^m,090$ et $0^m,120$; que, passé ce terme, ils croissent rapidement et que vers $0^m,150$ l'écart possible d'une observation s'élève à 4,6 pour 100. Ces faits, du reste, s'expliquent par la forte opalescence que communique à l'eau le bromure d'argent; j'ai constaté, d'ailleurs, avec le chlorure d'argent, que ce moyen d'observation perd de son exactitude lorsque l'opalescence dépasse certaine limite, ainsi

que je l'ai dit dans la deuxième Partie de ce travail. Pour atteindre à la plus grande exactitude dans la détermination de l'opalescence relative du bromure et du chlorure d'argent en suspension dans des liquides, l'observation doit donc s'effectuer sur des liquides contenant respectivement 10 milligrammes d'argent à l'état de chlorure et de bromure par litre et en prenant pour terme de comparaison une colonne de liquide avec du bromure de $0^m,100$ à $0^m,110$ de hauteur.

J'ai préparé le liquide au bromure par le moyen indiqué ci-dessus. Pour obtenir le liquide renfermant sous le même volume une quantité identique d'argent à l'état de chlorure, j'ai fait d'abord une solution argentifère formée de 940 centimètres cubes d'eau et de 50 centimètres cubes de liqueur décime d'azotate d'argent. Lorsque je voulais rendre cette solution opalescente par du chlorure à l'état de division extrême, j'ajoutais goutte à goutte 1 centimètre cube de liqueur décime de chlorure d'ammonium par 99 centimètres cubes de liqueur argentifère employée, et, pour lui donner l'homogénéité voulue, je la faisais passer par un entonnoir à long bec, à deux reprises, d'un vase dans un autre.

Il résulte toutefois des observations de M. Nyst que par ce mode de production on obtient du chlorure sous un état très-instable. Il vaut donc mieux partager l'argent et le chlorure d'ammonium employés pour la formation du chlorure d'argent, dans un même volume d'eau, et opérer ensuite le mélange des liquides, ainsi que je l'ai pratiqué du reste, lorsque j'ai étudié l'opalescence relative des liquides contenant du chlorure d'argent en suspension.

J'ai procédé à la comparaison de l'opalescence des deux liquides de la manière que j'ai exposée pour la comparaison de deux colonnes de liquides rendus opalescents par du bromure ou du chlorure d'argent. J'ai introduit, à cet effet, dans un cylindre A, une colonne de liquide au bro-

mure, et j'ai fait verser par une tierce personne, dans le cylindre B, du liquide au chlorure, jusqu'à ce que l'opalescence m'ait paru égale dans les deux cylindres. J'ai répété l'expérience à trois reprises différentes avec de nouveaux liquides, et j'ai employé des colonnes de bromure de $0^m,100$ et de $0^m,110$ de hauteur. Le trouble présenté par des liquides contenant du bromure et du chlorure d'argent en suspension, variant depuis le moment de la formation de ces composés jusqu'à l'instant de leur séparation des liquides, j'ai procédé à la comparaison d'abord, immédiatement après la préparation des liquides, et ensuite de 15 en 15 minutes pendant l'espace de deux heures. Au delà de deux heures, les liquides m'ont paru perdre de leur homogénéité par un commencement de séparation des composés d'argent en suspension.

Les résultats des comparaisons successives sont consignés dans le tableau suivant :

	HAUTEUR DE LA COLONNE DE LIQUIDE						RAPPORT MOYEN.
	contenant du bromure d'argent.			contenant du chlorure d'argent.			
	I.	II.	III.	I.	II.	III.	
	m	m	m	m	m	m	
1° 0'..	0,100	0,100	0,100	0,136	0,135	0,137	100 : 136,00
2° 15..	»	»	»	0,134	0,135	0,134	» 134,30
3° 30..	»	»	»	0,132	0,134	0,133	» 133,00
4° 45..	»	»	»	0,132	0,131	0,131	» 131,30
5° 60..	»	»	»	0,131	0,130	0,131	» 130,66
6° 75..	»	»	»	0,130	0,131	0,131	» 130,30
7° 90..	»	»	»	0,131	0,130	0,130	» 130,66
8° 105..	»	»	»	0,130	0,131	0,130	» 130,66
9° 120..	»	»	»	0,130	0,129	0,130	» 129,30
1° 0..	0,110	1,110	0,110	0,149	0,150	0,143	» 135,50
2° 15..	»	»	»	0,148	0,146	0,148	» 133,90
3° 30..	»	»	»	0,145	0,146	0,145	» 132,30
4° 45..	»	»	»	0,144	0,145	0,144	» 131,20
5° 60..	»	»	»	0,144	0,144	0,143	» 130,60
6° 75..	»	»	»	0,144	0,144	0,143	» 130,60
7° 90..	»	»	»	0,143	0,144	0,043	» 130,30
8° 105..	»	»	»	0,142	0,143	0,142	» 129,40
9° 120..	»	»	»	0,142	0,141	0,142	» 128,80
						Moyenne....	100 : 131,50

Mes observations sur le rapport de l'opalescence des liquides contenant sous l'unité de volume une même quantité d'argent à l'état de chlorure et de bromure datent de 1868. Avant de conclure, j'ai tenu à les soumettre à une vérification. J'ai prié à cet effet M. Nyst, qui m'a assisté dans ces recherches, de les reprendre. Voici le résultat de ses observations, faites en 1874 :

	Hauteur de la colonne de liquide contenant du bromure d'argent.		Hauteur de la colonne de liquide contenant du chlorure d'argent.
	m		m
1°..........	0,100	1°..........	0,132
2°..........	0,100	2°..........	0,130
3°..........	0,100	3°..........	0,134
4°..........	0,100	4°..........	0,132
5°..........	0,100	5°..........	0,134
6°..........	0,100	6°..........	0,132
7°..........	0,100	7°..........	0,129
Moyenne...	0,100	Moyenne...	0,13185

Le résultat des deux moyennes est identique. L'opalescence de ces deux liquides est donc :: 100 : 131. Sous les hauteurs de colonnes constatées, ces liquides renferment la même masse pondérable, comme il est facile de le vérifier.

En représentant par 1000 l'opalescence du bromure d'argent, l'opalescence du chlorure de ce métal est de 762, mais ces quantités sont entre elles comme le poids moléculaire de ces corps. En effet, 188 : 143,5 :: 1000 : 762. Au point de vue des principes, il importe de s'assurer si la relation constatée entre le bromure et le chlorure se retrouve dans l'iodure d'argent, fait que je me propose de vérifier plus tard. Avant d'avoir exécuté cette vérification et d'avoir appliqué ce mode d'investigation à d'autres combinaisons de l'argent, je m'abstiendrai d'en tirer une déduction générale.

CONCLUSIONS.

Le chlorure et le bromure d'argent présentent plusieurs états d'agrégation et possèdent, sous chacun de ces états, des propriétés différentes. Sous l'influence de conditions

opposées, telles que le mouvement et le repos, toutes ces modifications passent par degrés insensibles vers un état stable, l'état cristallin. Une température de 100 degrés effectue presque instantanément ce passage.

Entre zéro et 30 degrés, le chlorure d'argent cristallin, ainsi que toutes les modifications du bromure d'argent, semble insoluble dans l'eau pure et dans l'eau acidulée par l'acide azotique. Au delà de 30 à 33 degrés, le chlorure grenu, cristallin, et le bromure dans ses différents états d'agrégation deviennent solubles, et cette solubilité croît avec la température.

Entre zéro et 30 degrés, les chlorures d'argent floconneux et pulvérulent se dissolvent, *sans altération*, dans l'eau pure, dans l'eau acidulée, dans les solutions des acétates alcalins et de l'acétate mercurique avec addition d'un acétate alcalin. Leur degré de solubilité est à la fois fonction de l'état du chlorure, de la température, de la nature et de la quantité du dissolvant. Dans ces mêmes limites de température (zéro à 30 degrés), ces dissolvants contenant, soit de l'argent à l'état de sel, soit du chlore à l'état de chlorure, en quantité triple de celle qu'ils peuvent dissoudre à l'état de chlorure d'argent, n'exercent absolument aucune action dissolvante sur toutes les modifications du chlorure de ce métal. Et réciproquement une solution *saturée* de chlorure d'argent est précipitée instantanément par une solution décime d'un sel d'argent ou d'un chlorure. Le chlorure métallique est éliminé intégralement de sa solution, lorsque la quantité d'argent ou de chlore ajoutée ainsi s'élève au *triple* de la quantité de métal ou du métalloïde dissous à l'état de combinaison.

A une température comprise entre 50 et 100 degrés, l'eau pure ou acidulée par l'acide azotique et renfermant l'un et l'autre, soit de l'argent à l'état de sel, soit du chlore à l'état de chlorure, en quantité triple du métal uni au chlore que ces liquides peuvent dissoudre, exercent une

action dissolvante; inversement, dans cette limite de température, les solutions décimes d'argent et des chlorures, qui troublent instantanément les solutions saturées de toutes les modifications du chlorure d'argent, n'éliminent pas intégralement le composé d'argent dissous : à 100 degrés, il se précipite seulement 0,6 de la quantité dissoute.

Les solutions *non saturées* des modifications du chlorure d'argent produites par la chaleur ne se troublent pas instantanément par les liqueurs décimes des sels d'argent ou d'un chlorure, et ces solutions, suivant leur état de saturation, exigent des quantités variables de ces liqueurs décimes et exactement en rapport avec la quantité de chlorure d'argent qui manque pour produire la saturation. En effet, dans les limites où s'effectue la précipitation, *trois* unités d'un sel d'argent, ou d'un chlorure, suppléent exactement à *une* unité de chlorure d'argent manquant à la saturation. Il est donc indubitable que le rapport de 1 à 3, observé pour les chlorures floconneux et pulvérulents dissous, se retrouve exactement dans les modifications du chlorure d'argent produites par la chaleur.

La solution du bromure d'argent, quel que soit l'état d'agrégation de celui-ci et le dissolvant employé, se conduit, par rapport aux liqueurs décimes d'argent et des bromures, d'une manière identique à celle que je viens d'exposer pour les solutions du chlorure d'argent. Ainsi la solution saturée de bromure d'argent se trouble instantanément sous l'influence des liqueurs décimes d'argent et des bromures.

En opérant à froid sur du bromure dissous dans une solution d'un acétate alcalin, au moment de prendre naissance, et avant de s'être agrégé, l'élimination de ce composé est intégrale, et cette élimination exige également, pour une unité de bromure d'argent dissous, trois unités d'un sel d'argent, ou trois unités d'un bromure alcalin.

Une solution *saturée* de bromure modifié par la chaleur

précipite immédiatement par les liqueurs décimes; mais l'élimination n'est plus complète et une solution *non saturée* ne se trouble point par les liqueurs décimes, à moins qu'elle n'ait été amenée à la saturation par un abaissement de température, ou qu'elle ait reçu une quantité de sel d'argent ou de bromure triple de celle du bromure d'argent qui manque pour effectuer la saturation. Le bromure d'argent, modifié par la chaleur, se conduit donc comme le chlorure de ce métal qui a subi l'action de la chaleur.

En somme, on retrouve les mêmes propriétés dans les états du bromure et du chlorure qui se correspondent. Il faut invariablement 3 molécules d'un sel d'argent ou 3 molécules d'un chlorure ou d'un bromure pour éliminer de sa solution 1 molécule de chlorure ou de bromure d'argent, ou pour en empêcher la solution. On doit donc conclure qu'il existe un *état statique* entre 1 molécule de chlorure ou de bromure d'argent et 3 molécules de sel d'argent, et 3 molécules d'un chlorure ou d'un bromure. Cet équilibre persiste autant que la force d'élimination; entre zéro et 30 degrés, l'élimination est complète; mais, lorsqu'il survient un *état dynamique,* la force d'élimination diminue et la force dissolvante croît de manière qu'à partir de 100 degrés la force d'élimination est déjà réduite de près de moitié. On conçoit ainsi qu'il doit exister une température, qui sera du reste facile à réaliser, à laquelle une solution aqueuse de bromure ou de chlorure d'argent saturée à 100 degrés ne se troublera plus par des quantités minimes des liqueurs décimes, et à laquelle la force d'élimination de celle-ci sera tellement diminuée que, nos moyens d'observation ne permettant plus de la mesurer, on pourra la considérer comme nulle, sans erreur appréciable.

Je ne vois pas d'explication à donner de ce rapport de 1 à 3, pas plus que je ne comprends la raison pour laquelle

les combinaisons des gaz se font dans les rapports que l'expérience indique. Ce sont des faits dont la cause nous échappe.

Les recherches que je viens d'exposer et de résumer se rapportent à un ordre de phénomènes sans analogie dans la science. Quoique je considère ce travail comme un essai bien incomplet, et je dirai même imparfait, je crois néanmoins que les phénomènes présentés par le chlorure et le bromure d'argent se retrouveront dans d'autres composés de ce métal et dans des composés d'autres métaux; en un mot, qu'ils ne constituent pas une exception, mais dépendent de l'existence d'une loi qu'il s'agit de rechercher. D'ailleurs l'expérience m'a déjà prouvé que le cuivre à l'état de cuprosum les présente dans le sulfocyanure cuivreux (1).

Avant de terminer, je dois ajouter qu'il résulte de mes observations que l'opalescence communiquée à l'eau par le chlorure et le bromure d'argent à l'état de division extrême, c'est-à-dire au moment même où ces composés prennent naissance et qu'ils n'ont pas encore commencé leur agrégation, que cette opalescence, dis-je, semble être proportionnelle à leur poids moléculaire. Si ces faits se confirment et se généralisent, il y aurait là une démonstration maté-

---

(1) J'ai constaté, en effet, avec certitude, que ce sulfocyanure, que l'on considère généralement comme insoluble dans l'eau et dans l'eau acidulée, offre plusieurs états d'agrégation qui passent par degrés presque insensibles vers un état stable. Sous quelques-unes de ces modifications, ce sulfocyanure est soluble dans l'eau faiblement acidulée par l'acide sulfureux ou par l'acide acétique. La solution obtenue ainsi précipite à la fois par les composés de cuprosum et de sulfocyanure alcalin et la limite de précipitation est égale de part et d'autre, comme pour les chlorure et bromure d'argent. Pour des motifs qui n'intéressent pas la science et que, partant, je m'abstiens d'exposer, il ne m'a pas été donné de déterminer le rapport qui existe entre la quantité de cuprosum dissous et la quantité de cuprosum ou de sulfocyanure indispensable pour en effectuer la précipitation, c'est-à-dire de faire une étude complète de ces phénomènes.

rielle de l'existence des molécules et la preuve que la résistance qu'elles opposent à la propagation de l'onde lumineuse est proportionnelle à leur masse.

RECHERCHES SUR LA CONIFÉRINE. FORMATION ARTIFICIELLE DU PRINCIPE AROMATIQUE DE LA VANILLE;

PAR MM. F. TIEMANN ET W. HAARMANN.

Le cambium des conifères contient un glucoside magnifiquement cristallisé, la coniférine, découvert par M. Hartig, et étudié plus récemment par M. Kubel, qui le représente par la formule

$$C^{24}H^{32}O^{12} + 3Aq.$$

L'examen approfondi de cette substance nous a conduits à représenter la molécule de la coniférine par l'expression

$$C^{16}H^{22}O^{8} + 2Aq,$$

dont les valeurs coïncident sensiblement avec les chiffres exigés par la formule de M. Kubel. Soumise à l'action d'un ferment, de l'émulsine par exemple, la coniférine se scinde en glucose et un composé cristallisant en beaux prismes, qui fondent à 73 degrés. Cette dernière matière est facilement soluble dans l'éther, moins soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'eau. Elle renferme

$$C^{10}H^{12}O^{3}.$$

La réaction est représentée par l'équation suivante :

$$C^{16}H^{22}O^{8} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{10}H^{12}O^{3}.$$

Sous l'influence des agents oxydants, le produit de la fer-

mentation subit une métamorphose remarquable. En le chauffant avec un mélange de bichromate potassique et d'acide sulfurique, il dégage d'abord de l'aldéhyde éthylique, puis une substance acide soluble dans l'eau, qui peut être enlevée en agitant avec de l'éther ; par l'évaporation de l'éther on obtient des cristaux groupés en étoiles, qui fondent à 81 degrés. Ces cristaux ont la saveur et l'odeur de la *vanille*. L'examen comparatif, en effet, a démontré qu'ils sont identiques avec le principe aromatique de la vanille, qu'on observe fréquemment sur les gousses de la vanille en aiguilles délicates. Selon notre analyse, la matière obtenue par l'oxydation renferme

$$C^8H^8O^3.$$

C'est exactement la composition que les recherches récentes de M. Carles attribuent à la matière aromatique extraite de la vanille.

La transformation du produit de fermentation en vanilline est représentée par l'équation suivante :

$$C^{10}H^{12}O^3 + O = C^2H^4O + C^8H^8O^3.$$

Pour dissiper les derniers doutes sur l'identité parfaite de la vanilline artificielle avec le produit naturel, nous avons préparé, à l'aide de la première, une série de sels de la formule générale

$$C^8H^7MO^3,$$

ainsi que deux produits de substitution

$$C^8H^7BrO^3$$

et

$$C^8H^7IO^3$$

que M. Carles a aussi étudiés en partant de la matière naturelle.

Pour dévoiler la nature de la vanilline, nous l'avons

fondue avec la soude caustique. Le produit de cette action est un acide bien connu dont nous devons la découverte à M. Strecker : c'est l'acide protocatéchique

$$C^7H^6O^4,$$

dont voici le mode de formation :

$$C^8H^8O^3 + HO = C^7H^6O^4 + H^2O + CO^2.$$

Nous avons identifié cette substance par l'analyse, par l'étude de ses réactions et en la transformant en pyrocatéchine

$$C^6H^6O^2,$$

qui se forme par la séparation d'une molécule d'acide carbonique

$$C^7H^6O^4 = C^6H^6O^2 + CO^2.$$

La conversion en acide protocatéchique fixe la constitution de la vanilline ; ce composé est l'aldéhyde méthylique de l'acide protocatéchique, dont la molécule rapportée à la benzine s'exprime par la formule

$$C^6H^3 \begin{array}{l} \diagup\ OCH^3 \\ -\ OH \\ \diagdown\ COH \end{array} .$$

En effet, soumise à l'action de l'acide chlorhydrique sous pression, la vanilline se scinde en chlorure méthylique et en aldéhyde protocatéchique

$$C^6H^3 \begin{array}{l} \diagup\ OCH^3 \\ -\ OH \\ \diagdown\ COH \end{array} + HCl = CH^3Cl + C^6H^3 \begin{array}{l} \diagup\ OH \\ -\ OH \\ \diagdown\ COH \end{array} .$$

Une réaction aualogue a lieu avec l'acide iodhydrique ; mais, daus ce cas, l'aldéhyde éprouve des changements plus profonds.

Nous avons obtenu une autre preuve de l'exactitude de

notre manière de voir en traitant la vanilline par l'anhydride acétique et par le chlorure de benzoyle. L'action même prolongée de ces agents n'a produit que les corps

$$C^6H^3 \begin{cases} OCH^3 \\ OC^2H^3O, \\ COH \end{cases} \qquad C^6H^3 \begin{cases} OCH^3 \\ OC^7H^5O, \\ COH \end{cases}$$

démonstration irrécusable que la molécule vanillique ne renferme qu'un seul groupe hydroxylique.

La constitution de la vanilline étant élucidée, on ne pouvait plus douter de la structure du produit de fermentation, dont l'oxydation a engendré la vanilline. Ce produit est l'éther éthylique de la vanilline

$$C^6H^3 \begin{cases} OCH^3 \\ OC^2H^5. \\ OOH \end{cases}$$

Cette formule explique le dégagement de l'aldéhyde éthylique pendant la formation de la vanilline. D'ailleurs, voici une confirmation incontestable de notre manière de voir. En traitant sous pression le produit de fermentation par l'acide iodhydrique, on obtient des iodures alcooliques en quantités notables, qu'on peut séparer par des moyens convenables en iodures méthylique et éthylique

$$C^6H^3 \begin{cases} OCH^3 \\ OC^2H^5 \\ COH \end{cases} + 2HI = CH^3I + C^2H^5I + C^6H^3 \begin{cases} OH \\ OH \\ COH \end{cases}.$$

En terminant, qu'il nous soit permis d'exprimer notre reconnaissance envers M. A.-W. Hofmann, dans le laboratoire duquel nous avons fait ce travail, et dont les bons conseils ne nous ont pas manqué un seul instant.

OBSERVATIONS RELATIVES AUX GELÉES DE PRINTEMPS;

PAR M. ISID. PIERRE.

Les désastres qui, chaque année, viennent frapper les divers produits de notre agriculture, par suite d'abaissements subits et considérables de température, ont inspiré aux Météorologistes la pensée de rechercher, en consultant les Annales du passé, s'il existe des époques auxquelles on soit plus exposé qu'à d'autres époques à subir d'une manière intempestive ces fâcheuses influences.

Plusieurs Météorologistes contemporains, et parmi eux M. Ch. Sainte-Claire Deville, ont cherché ce qu'il pouvait y avoir de fondé dans la vieille légende des saints de glace, avant de chercher à en fournir une explication rationnelle.

Cette Note se rapporte au même sujet d'étude.

J'ai trouvé, dans des papiers de famille, des Notes, écrites jour par jour, au même lieu et par le même observateur, qui m'ont permis de relever, pour une période de soixante-quatre années consécutives (de 1790 à 1853), le nombre des jours de gelée dont les effets ont eu ou pouvaient avoir des conséquences pernicieuses.

Au lieu de faire usage d'un thermomètre à minima, qu'il ne connaissait peut-être même pas de nom, l'observateur, mon grand-oncle, dont j'ai consulté les cahiers, constatait tout simplement les jours de gelée blanche, ceux dont l'effet se faisait sentir d'une manière appréciable sur ses vignes, sur ses luzernes ou sur ses prés.

Tout le monde connaît l'effet ordinaire de la gelée sur les vignes; on connaît peut-être un peu moins l'effet produit sur les jeunes tiges de luzerne.

Lorsque cette plante, encore tendre, a été atteinte par la gelée, les sommités de ses tiges s'inclinent pendant un

temps assez considérable, quelquefois jusqu'à midi et au delà, même lorsque la gelée n'a pas été assez forte pour mortifier ces sommités de tiges.

Le thermomètre de notre observateur était donc un thermomètre essentiellement *agricole*, présentant une surface d'un assez grand nombre d'hectares. S'il ne fournit pas toujours les indications qui correspondent à des températures voisines de zéro, il semble assez difficile de lui refuser l'avantage d'être comparable à lui-même.

Bien que la gelée puisse causer de sérieux dommages avant le 1er avril, et qu'on n'en soit pas toujours exempt après le 31 mai, je me suis borné à relever les jours de gelée signalés entre ces deux limites, depuis 1790 jusqu'à 1853 inclusivement.

J'ai totalisé, pour chacun des soixante et un jours compris dans ces deux mois, le nombre de jours de gelée correspondant aux soixante-quatre années d'observations.

En prenant ces nombres successifs comme ordonnées et pour origine des abscisses le 1er avril, j'ai pu tracer une ligne brisée dont la marche permet de comparer entre eux les nombres de jours de gelée afférents à chaque jour des deux mois d'observations. L'inspection de cette ligne brisée permet de formuler certaines conclusions, parmi lesquelles nous signalerons les suivantes :

Les jours où il a gelé le plus souvent, pendant la période 1790-1853, sont les 19, 20, 21 et 22 avril, et ces quatre jours sont hors de comparaison.

Viennent ensuite les 12, 17 et 18 avril.

Dans le mois de mai, considéré séparément, les jours de plus fréquente gelée ont été les 1er, 2, 3, 6, 10, 14 et 25. Les 6, 10, 14 et 25 présentent des maxima très-accusés quand on les compare aux jours qui précèdent ou qui suivent.

Nous ferons la même observation pour les 4, 6, 12, 20, 25 et 26 avril.

J'ai vainement cherché des indices de périodicité régulière dans la succession de ces divers maxima. Cependant, avec un peu de bonne volonté, on pourrait admettre une certaine régularité dans la succession des maxima du mois de mai, les 6, 10, 14, 17, 21 et 25, pour lesquels la période serait de quatre jours; mais, pour pouvoir tirer de pareilles conclusions, il faudrait avoir à discuter un plus grand nombre d'observations.

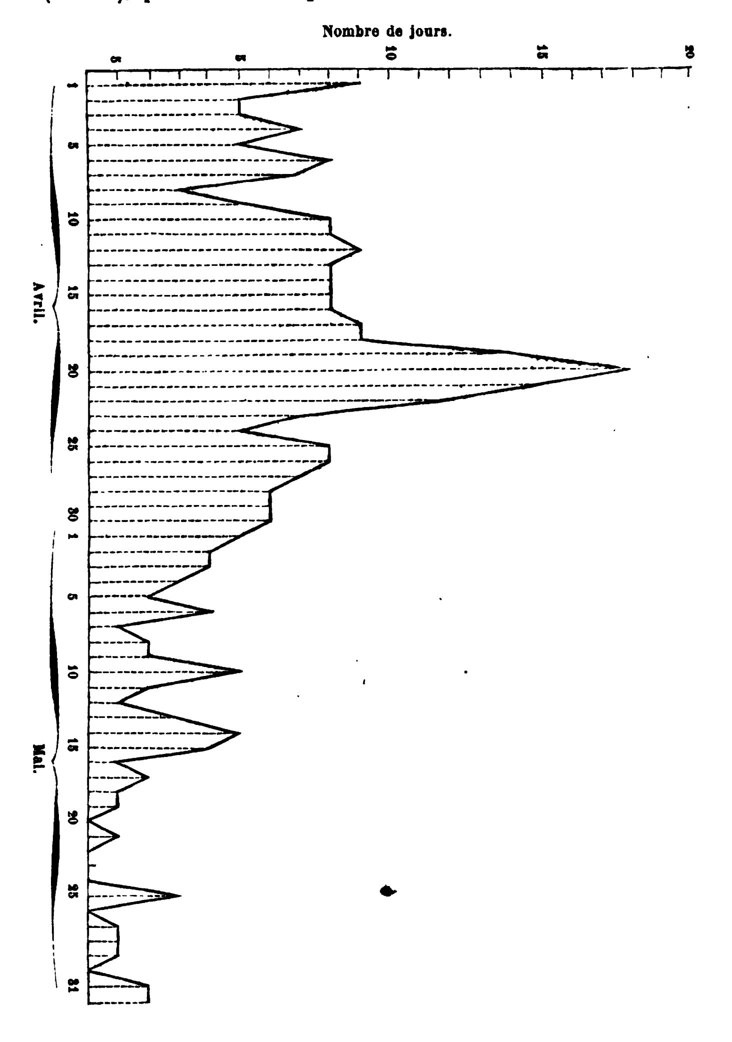
D'ailleurs je ne me dissimule pas que, malgré son caractère essentiellement pratique, peut-être même pour ce motif, le mode d'observation qui a fourni ces résultats laisse quelque chose à désirer pour le savant.

Il serait curieux, dans tous les cas, de rappocher ces résultats de ceux que Duhamel du Monceau a publiés dans les *Mémoires de l'Académie*.

Les deux observateurs, qui ne se connaissaient pas, demeuraient à environ 15 kilomètres l'un de l'autre.

Il doit y avoir un certain nombre d'années d'observations simultanées.

Nombre de jours de gelée pendant les mois d'avril et mai, depuis l'année 1790 *jusqu'en* 1853. [*Observations faites à Boësses* (*Loiret*), par Ch. Pierre.]



DE LA COMBINAISON DIRECTE DE L'ACIDE CHROMIQUE AVEC LA LAINE ET LA SOIE, ET DE SES APPLICATIONS A LA TEINTURE ET A L'ANALYSE DES VINS;

PAR M. E. JACQUEMIN,
Professeur de Chimie à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy.

On n'a pas considéré jusqu'à présent l'acide chromique libre comme une matière colorante minérale : ce caractère n'appartenait qu'au chromate de plomb, qui se fixe par double décomposition sur les fibres végétales ou animales.

L'acide chromique en combinaison avec la potasse, le bichromate de potasse, sont fréquemment employés pour la teinture en noir à l'aide du campêche, dont l'hématine s'oxyde aux dépens de l'acide minéral; il sert de même comme modificateur de couleurs, en impression des tissus, pour rouge, rose, puce au bois de Sainte-Marthe, avec adjonction d'acétate d'alumine dans les deux premiers cas, et de mordant d'alumine et de fer dans le troisième. Le même chromate de potasse fournit, par conversion, des bruns cachou d'une grande beauté et d'une solidité remarquable, etc., etc.

Il semble résulter de mes expériences que le cercle des applications de l'acide chromique est susceptible d'être agrandi. J'ai reconnu que ce corps, malgré son pouvoir oxydant énergique, possède la propriété de s'unir directement à la laine et à la soie, et de produire avec ces fibres d'origine animale, sans les altérer, une combinaison jaune qui, résistant aux lavages et savonnages, m'a paru de nature à être utilisée par l'industrie de la teinture.

Pour obtenir des jaunes purs sur laines blanches, je les passe dans un bain à 60 degrés environ, contenant en car-

bonate de soude le cinquième du poids de la laine, afin d'enlever les dernières traces d'acide sulfureux; puis, après lavage, je les entre à tiède dans un bain d'acide chromique composé par kilogramme de matière à titre de :

Bichromate de potasse.........	60 grammes.
Acide sulfurique à 66 degrés....	60 grammes.
Eau........................	40 à 50 litres.

Il suffit de quelques minutes, à 30 degrés, pour obtenir un jaune-paille de fort belle nuance; mais, pour atteindre les foncés, je maintiens les écheveaux en les tournant pendant vingt minutes à une température qu'il est inutile d'élever au delà de 60 degrés. On lave ensuite à grande eau.

Le bain avec les proportions ci-dessus n'est pas épuisé; il reste encore dans la dissolution près d'un sixième d'acide chromique. On peut donc réduire ces quantités, mais il faut alors plus de temps pour enlever complétement la matière colorante. Dans mes essais, 2 grammes de laine soutiraient entièrement l'acide chromique provenant de 0,1027 de bichromate de potasse traités par 0,098 d'acide sulfurique, et laissaient un liquide incolore dans lequel on pouvait à peine constater des traces de sulfate chromique.

Si ce nouveau jaune présente le degré de solidité voulu, ce que je ne saurais affirmer encore, nul doute que les teinturiers ne fassent entrer ce procédé dans la pratique de leur art, car il joint à l'extrême facilité de l'application une qualité indispensable, le bon marché, puisque le prix de revient des matières premières du bain de teinture ne dépasse pas 25 centimes par kilogramme de laine.

Il serait aisé de reconnaître que la couleur jaune fixée sur un tissu est due à l'acide chromique et non au chromate de plomb, ou à un jaune organique, parce qu'en incinérant on obtient un squelette vert d'oxyde de chrome, qui, fondu avec du nitre, ne donne qu'une solution limpide de chromate de potasse.

Le coton ne se teint pas dans ces mêmes conditions. Aussi le passage en acide chromique étendu et tiède, d'un tissu de laine ou de soie blanche, permettrait-il, après lavage, de distinguer les fils d'origine végétale que l'on aurait fait entrer dans les étoffes d'un prix inférieur.

L'acide chromique, combiné à la laine, conserve quelques-unes de ses propriétés caractéristiques : il s'unit, par passage à froid, à l'oxyde de plomb du sous-acétate, sans abandonner la fibre animale et en formant un jaune chromate franc, dont la nuance diffère du jaune chromique; il est réduit par l'acide sulfureux à l'état d'oxyde de chrome que la laine retient, tandis que la dissolution renferme de l'acide sulfurique. On peut charger suffisamment la fibre animale en oxyde de chrome et obtenir des verts solides, par passages successifs au bain tiède d'acide chromique, puis dans la dissolution faible d'acide sulfureux, jusqu'à ce que l'on soit arrivé à la hauteur voulue.

Une conséquence ressort de ce fait : puisque l'acide chromique fixé sur la laine n'a pas perdu son pouvoir oxydant, il devra modifier certains bains de teinture, en oxyder les matières colorantes, et, devenu lui-même oxyde de chrome, s'y combiner en engendrant des nuances dont quelques-unes pourront trouver faveur auprès des teinturiers.

Il y a sans doute des exceptions à la règle. Ainsi la laine chromique n'agit pas sur un bain de cochenille; elle absorbe les couleurs de l'aniline sans les modifier, et sans que la superposition du rouge ou du bleu sur le jaune paraisse produire pour les foncés une nuance bien sensiblement rabattue.

Lorsque l'on fait passer la laine teinte en acide chromique dans un bain de bois jaune, on obtient à l'ébullition une couleur *réséda* solide. Plongée dans un bain de fustet, elle fournit la nuance désignée sous le nom de *bismark*.

Avec la garance, elle donne une couleur particulière, qui n'est pas le grenat, qui n'est pas le cachou, mais une sorte d'intermédiaire que je ne saurais mieux désigner que par l'expression de grenat-cachou.

La couleur de l'orseille se fixe directement sur la combinaison de la laine avec l'acide chromique, mais la nuance orseille me semble un peu rabattue.

Avec le bois de Brésil on n'obtient qu'une teinte lie de vin foncé. Le campêche m'a donné du brun au lieu du noir que j'attendais, ce qui tient à ce que la petite quantité d'acide chromique fixée sur la fibre animale est incapable de modifier une proportion suffisante d'hématine. Un mélange de campêche et de brésil produit des gris de fer qui se rapprochent du noir, mais qui renferment trop de bleu; en variant les proportions, on arriverait certainement au noir. En ajoutant d'ailleurs du fustet au bain de teinture précédent, je suis parvenu à obtenir des noirs supérieurs au noir ordinaire au campêche, plus francs et sans rougeur.

Si la teinture peut trouver avantage à se servir de mon procédé pour certaines nuances : réséda, bismark, grenat-cachou, noir, etc., puisqu'il évite les longueurs du mordançage habituel ou l'introduction simultanée du mordant et de la couleur dans le bain, pratique qui entraîne parfois une précipitation partielle de cette dernière, l'impression des tissus pourra peut-être, à son tour, en tenter l'application. Il suffirait de passer le tissu de laine ou de soie en acide chromique, et d'imprimer sur ce fond les couleurs épaissies dont j'ai parlé, qui se fixeraient par le vaporisage.

Les propriétés de la laine teinte en acide chromique m'ont très-naturellement conduit à les appliquer à la recherche des couleurs qui servent à falsifier les vins. La constatation de la matière colorante qui a transformé un vin blanc alcoolisé en vin rouge ne présente pas, en géné-

ral, de difficultés par les réactions chimiques ordinaires. Il n'en est plus de même lorsqu'un vin rouge naturel alcoolisé du Midi a été allongé d'eau que l'on colore de tant de manières. La couleur naturelle masque les réactions du *corpus delicti,* ou nuit à leur netteté. Or, la laine teinte à l'acide chromique, passée dans le vin naturel, prend, après une ébullition prolongée, une nuance brun clair caractéristique, toujours la même, quelle que soit la provenance du vin. On conçoit, dès lors, qu'une telle laine, passée dans un mélange de vin naturel et d'eau fortement colorée prenne, si la couleur ajoutée est influencée par l'acide chromique, une teinte qui, bien que rabattue par la fixation du pigment naturel, ne laisse pas hésiter sur la nature de la fraude.

Quelques matières colorantes ne sont pas fixées par l'intermédiaire de l'acide chromique, la cochenille par exemple; mais ma méthode d'analyse par teinture n'en est pas moins applicable à ces cas, ainsi que j'espère le démontrer dans une prochaine Note, puisqu'il suffit de substituer à l'acide chromique un mordant approprié. C'est par cette méthode que j'ai pu me convaincre que des marchands remplacent aujourd'hui pour leurs fraudes les gros vins teinturiers du Midi par la cochenille, qui, à 12 francs le kilogramme, leur permet de donner la couleur du vin à un plus grand nombre d'hectolitres d'eau ; c'est ainsi que j'ai pu constater aussi que des caramels rouges pour vins nouveaux et pour vins vieux, qui se vendent à Paris, doivent leur pouvoir colorant aux dérivés de l'aniline.

SUR LA MATIÈRE COLORANTE ROUGE DU SANG;

Par M. BÉCHAMP.

EXTRAIT D'UNE LETTRE A M. DUMAS.

J'ai réussi à isoler la matière colorante rouge du sang, totalement privée des autres matières albuminoïdes et gardant sa solubilité.

Le sang défibriné est étendu de la quantité d'eau strictement nécessaire pour amener la destruction et la dissolution des globules rouges. On ajoute aussitôt à la liqueur de l'extrait de Saturne, tant que celui-ci occasionne la formation d'un précipité. Ce précipité, qui est très-complexe, sera examiné ailleurs; il ne contient presque pas de matière albuminoïde. On l'éloigne par une filtration soignée : un lavage à l'eau le décolore presque complétement. La liqueur filtrée, sans y ajouter les dernières eaux de lavage, est mêlée à son tour à de l'extrait de Saturne ammoniacal (un dixième d'ammoniaque caustique ajouté à l'extrait de Saturne au moment de s'en servir) : un nouveau et très-volumineux précipité apparaît; on s'arrête au moment où le précipité cesse de se former. On laisse déposer la préparation, en l'abritant avec soin contre l'acide carbonique, ou bien on filtre en évitant l'accès de l'air, dont l'acide carbonique décompose aisément le second précipité plombique ([1]). Toute la matière colorante reste en dissolution, le précipité plombique se décolore par les lavages.

La solution rouge très-foncé que l'on obtient est traitée par le carbonate d'ammoniaque ou par un courant d'acide

([1]) Ce précipité contient les matières albuminoïdes incolores du sang. J'ai déjà dit qu'il y existait au moins deux matières distinctes de cette nature.

carbonique, dans le but d'éloigner l'excès d'oxyde de plomb. On s'assure aisément, par l'acide sulfurique étendu ou par l'hydrogène sulfuré, que tout le plomb a été enlevé.

Cette solution se dessèche à l'étuve (35 à 40 degrés) en lames minces d'un beau rouge grenat, lesquelles se redissolvent avec une belle couleur rouge dans l'eau contenant un peu de carbonate d'ammoniaque. La matière ainsi isolée, chauffée avec précaution en présence d'un peu de chlorure de sodium et d'acide acétique, sur la lame porte-objet du microscope, donne très-aisément les cristaux d'hémine; mais cette matière n'est point pure : elle contient à l'état d'acétates les alcalis du sang et, probablement, l'urée. J'ai réussi à l'obtenir exempte d'alcalis par le tour de main que voici :

La solution rouge, obtenue après la précipitation par l'extrait de Saturne ammoniacal, est mêlée avec la moitié de son volume d'alcool à 50 degrés centésimaux et reçoit ensuite une addition d'extrait de Saturne ammoniacal, tant qu'il se fait un précipité. La combinaison plombique insoluble que l'on obtient ainsi est rouge-brique cette fois; elle conserve cette couleur après les lavages à l'alcool marquant 40 degrés C. Les liqueurs filtrées sont à peine colorées. La filtration et le lavage doivent être faits à l'abri absolu de l'acide carbonique. Le précipité lavé, délayé dans l'eau pure avec addition d'un peu de carbonate d'ammoniaque, est décomposé par l'acide carbonique. La nouvelle solution rouge se coagule par la chaleur, déjà à 61 degrés; si on la dessèche et qu'on l'incinère, on trouve que les cendres ne sont point alcalines; il est aisé d'y constater la présence du fer.

Il y a dans la marche que je viens d'esquisser une nouvelle méthode d'analyse des principes chimiques du sang et même des globules, dans laquelle M. Chevreul découvrira aisément l'esprit de sa propre méthode d'analyse im-

médiate. J'ai déjà opéré séparément sur le sérum, comme je viens de le dire pour le sang total. J'ai commencé une analyse des globules isolés en les précipitant par le sulfate de soude : je crois être parvenu à isoler la matière albuminoïde incolore qui accompagne la matière colorante dans les globules rouges.

Je vous prie de me pardonner, Monsieur, si je ne vous annonce encore qu'un travail inachevé ; mais, tel qu'il est, le résultat m'a paru assez nouveau et assez intéressant pour oser vous le faire connaître. Si vous aviez la bonté d'en juger ainsi, je vous serais reconnaissant de faire de cette Lettre l'objet d'une Communication à l'Académie.

M. Vindschgau avait prétendu démontrer que la matière albuminoïde du cristallin était identique avec l'albumine du blanc d'œuf. La matière albuminoïde soluble du cristallin n'a rien de commun avec le blanc d'œuf ; ces deux matières diffèrent autant par le pouvoir rotatoire que par un ensemble d'autres propriétés extrêmement dignes d'être notées. La plus significative après le pouvoir rotatoire, c'est qu'on ne peut pas isoler l'albumine du cristallin de sa combinaison plombique, comme on le fait si aisément pour l'albumine de l'œuf, en la traitant par l'acide carbonique. J'ajouterai que la partie du cristallin qui est insoluble dans l'eau se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique très-étendu, comme le fait la syntonine. Je serai prochainement en mesure de vous communiquer les déterminations des pouvoirs rotatoires de ces diverses matières et en particulier celui de la syntonine.

DE L'INFLUENCE QU'EXERCENT SUR LES VIBRATIONS D'UNE COLONNE D'AIR LES CORPS SONORES QUI L'AVOISINENT;

PAR M. E. GRIPON,
Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes.

Il est facile, comme on le sait, de faire vibrer à distance une membrane tendue à l'aide d'un tuyau d'orgue ou d'un diapason à caisse renforçante, pourvu que la membrane soit à l'unisson du corps sonore. On s'assure que la membrane vibre, en lui donnant une direction verticale et en appliquant contre elle un petit pendule formé d'une balle de sureau suspendue à un fil de cocon.

Si l'on approche graduellement cette membrane de l'orifice de la caisse renforçante, on voit grandir l'amplitude des oscillations du petit pendule; puis, à une distance qui varie d'une membrane à l'autre, mais qui est au moins de 4 à 5 centimètres lorsque l'unisson est bien établi, le son du diapason s'éteint presque complétement, ou tout au moins subit un affaiblissement considérable. On cesse même de l'entendre si les vibrations du diapason sont faibles, et il ne se rétablit que lorsqu'on enlève la membrane.

L'expérience peut se faire avec des membranes en papier végétal; elle réussit au mieux avec une membrane en collodion, et elle devient ainsi plus saisissante à cause de l'extrême minceur de la membrane, inférieure à $0^{mm},01$ [1]. Lorsque la membrane est près de la caisse et qu'on n'en-

[1] On obtient sans difficulté une membrane en collodion en versant sur une glace bien propre une couche de collodion qu'on laisse sécher. On applique ensuite sur cette couche un papier humide et, en décolant avec précaution un des bords de la membrane, on l'enlève facilement à l'aide du papier. On peut ensuite la tendre sur un cadre en bois, en la prenant plus ou moins humide suivant la tension que l'on veut obtenir

tend plus qu'un son affaibli du diapason, on voit le petit pendule s'agiter très-légèrement; il cesse de le faire si le son disparaît en entier. Ainsi la membrane vibre peu ou point près de la caisse. En introduisant un tube de caoutchouc dans la caisse sonore et plaçant l'extrémité de ce tube contre l'oreille, on entend distinctement le son rendu par l'air de la caisse. Si l'on approche la membrane, ce son s'affaiblit, et l'on en conclut que le mouvement vibratoire de l'air de la caisse cesse bien réellement en grande partie lorsqu'on présente la membrane à l'orifice. La membrane empêche donc l'air intérieur de vibrer, et elle ne le fait que si elle est à l'unisson du son rendu par cet air. L'affaiblissement devient de moins en moins grand si l'on s'éloigne de l'unisson, en choisissant des membranes de plus en plus aiguës; il cesse lorsque la membrane est à une tierce ou une quarte au-dessus du son de la caisse. Une membrane plus grave que le diapason ne produit aucun effet de ce genre.

Le phénomène se produit avec son maximum d'effet si la membrane se met à vibrer lorsqu'elle est à un mètre du diapason, parce qu'alors elle est bien à l'unisson de celui-ci. Si, lorsque la membrane placée à quelques centimètres de la caisse éteint le son du diapason, on lui substitue une autre membrane qui ne soit pas à l'unisson de l'instrument ou une planchette en bois, le son se rétablit aussitôt. En rapprochant de plus en plus la membrane ou la planchette, le son est altéré et affaibli; mais alors la caisse se trouve presque complétement bouchée par l'écran que l'on a mis devant.

Pour montrer que l'unisson est la condition indispensable que doit remplir la membrane pour produire l'effet que nous venons de décrire, on place devant la caisse une membrane plus grave que le diapason, à une distance assez grande pour que le son ne soit pas altéré, puis on dirige sur la membrane un courant d'air chaud; sa tension

augmente, le son qu'elle rend atteint le son du diapason; à ce moment, ce dernier subit un affaiblissement sensible, qui cesse lorsque le ton de la membrane chauffée a dépassé d'une tierce le son du diapason.

On voit, d'après cela, que les expériences pourront réussir ou non avec la même membrane, selon qu'elle sera dans un air sec ou humide. Les membranes de collodion sont surtout très-impressionnables aux variations de l'humidité de l'air, et il suffit, pour les désaccorder, de passer d'une salle chaude à une salle froide. Lorsque l'extinction du son n'est pas complète, elle est beaucoup plus sensible pour un observateur placé latéralement que pour celui qui serait placé dans l'axe de la caisse.

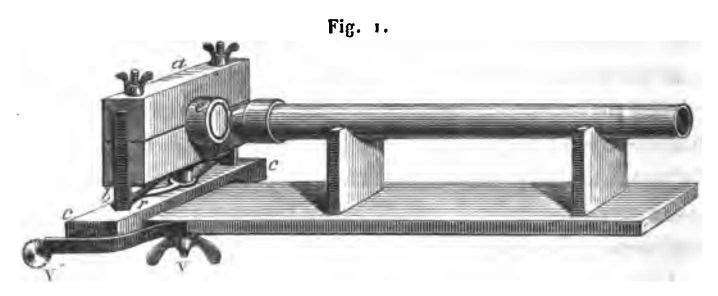
J'avais d'abord pensé à expliquer ces faits, en admettant que la force vive des ondes sonores de l'air intérieur est employée à faire vibrer la membrane, et que l'oreille placée au dehors est impressionnée non par les ondes venant directement de la caisse, mais par celles qu'excite dans l'air la membrane vibrante. Ces vibrations ayant nécessairement moins d'amplitude que celles de l'air de la caisse, le son perçu devait être moins intense. C'était, en acoustique, le même phénomène que le renversement des raies du spectre; mais, dans cette explication, le mouvement vibratoire intérieur de l'air de la caisse devrait persister malgré la présence de la membrane, ce qui n'a pas lieu. Il y a une extinction réelle de ce mouvement, et c'est pour me rendre compte de cette influence de la membrane que j'ai étendu mes expériences aux tuyaux sonores ordinaires.

II. — *Influence d'une membrane sur un tuyau sonore.*

On a opéré le plus souvent avec un tuyau cylindrique en zinc de 51 millimètres de diamètre; il est terminé par un biseau circulaire, et placé horizontalement devant une embouchure à fente circulaire.

Cette embouchure *e* est au centre d'une pièce de bois *a* qui peut monter ou descendre le long de deux glissières verticales *b*. On règle ce mouvement à l'aide d'une vis verticale V et de deux ressorts *r* qui tendent à éloigner constamment la pièce *a* de son support *c*. Celui-ci est une

Fig. 1.



planchette maintenue entre deux glissières horizontales. Une vis V′ permet de déplacer la planchette, et, par suite, l'embouchure dans le sens horizontal. On peut, à l'aide de ces deux mouvements, l'un vertical, l'autre horizontal, amener la fente vis-à-vis du biseau. La pièce cylindrique qui porte la fente peut se mouvoir d'avant en arrière dans la pièce de bois *a*, et l'on peut faire varier à volonté la distance de la fente au biseau.

Je me sers d'une excellente soufflerie de M. Cavaillié-Coll, munie de régulateurs qui permettent de graduer à volonté la force du vent. On peut amener le tuyau à rendre un son d'intensité maximum en laissant constante la distance de la fente au biseau et faisant varier la pression, ou bien en laissant la pression constante et en déplaçant la fente relativement au biseau. On peut de même régler l'embouchure et la pression, de telle sorte qu'elle ne convienne qu'au son que rend actuellement ce tuyau, et que le son cesse si l'on place le tuyau dans des circonstances telles qu'il ne puisse rendre qu'un son plus grave ou plus aigu que le son actuel.

Le tuyau est relié à la soufflerie par un tube de caout-

chouc qui passe dans une pince à vis; on peut, en manœuvrant cette pince, diminuer encore la force du vent et la rendre aussi petite que l'on veut, ce qui est nécessaire dans certains cas.

Le tuyau est formé de plusieurs parties qui se raccordent parfaitement les unes aux autres, et qui, par leurs combinaisons, permettent d'obtenir des tuyaux dont les longueurs varient de 10 en 10 centimètres, depuis 20 centimètres jusqu'à 1 mètre. S'il est besoin d'obtenir des longueurs intermédiaires, on ajoute à l'extrémité du tuyau un bout de tube en zinc que l'on fait glisser le long du tuyau principal, ce qui permet d'amener promptement le tuyau à l'unisson d'un son donné. Lorsque la différence entre celui-ci et le son du tuyau est faible, on établit l'accord en faisant varier dans un sens convenable la pression de l'air de la soufflerie, ce qui est facile à l'aide du régulateur de M. Cavaillié.

Le tuyau repose librement sur deux supports en bois; dans certains cas on donne au tuyau une position invariable à l'aide d'une presse à vis. Cette disposition est nécessaire lorsque l'on doit, dans le cours d'une expérience, toucher au tuyau, et que l'on veut conserver invariable la distance de la fente au biseau.

Cette distance influe beaucoup sur la hauteur du son, et les très-petites variations qu'elle peut éprouver se traduisent en variations sensibles de hauteur, qu'il faut éviter dans certaines expériences délicates. Il en est de même des variations de la pression. On n'a un son d'une hauteur constante que si la pression conserve rigoureusement la même valeur. C'est là une difficulté sérieuse pour certaines de nos expériences, et l'on n'a pu la vaincre qu'à force de soins : en faisant, par exemple, parler le tuyau lorsque la soufflerie était dans la même phase de son mouvement; par exemple, pendant la première moitié du temps que met le réservoir d'air à se vider complétement.

La hauteur des sons que l'on a à apprécier s'évalue à l'aide du sonomètre. La corde a une longueur d'un mètre; elle est accordée à l'octave grave du diapason do^3 de 512 vibrations simples. La température à laquelle ces expériences ont été faites varie de 12 à 17 degrés.

Pour trouver le son propre de la membrane, on la maintient verticale et on la munit d'un petit pendule. On la place à une certaine distance du tuyau, 7 à 8 décimètres, et l'on fait varier la longueur du tuyau jusqu'à ce que le pendule de la membrane s'agite avec le plus de force.

D'autres fois, on place un peu de sable sur la membrane horizontale, on la maintient au-dessus de la corde du sonomètre, et l'on détermine la longueur de la corde qui fait par ses vibrations sauter le sable. Quand on opère avec soin, ces deux modes d'expérimentation conduisent aux mêmes résultats.

Lorsqu'on approche la membrane d'un tuyau qui vibre à l'unisson, l'influence de la membrane sur le son du tuyau commence à une distance variable d'une expérience à l'autre et comprise entre 7 et 12 centimètres; le son du tuyau s'affaiblit un peu, et, de plus, il s'élève graduellement et persiste lors même que la membrane n'est plus qu'à 2 ou 3 millimètres de l'orifice du tuyau. Le mouvement du petit pendule montre que la membrane vibre avec force. Du reste, le son s'éteint si l'on touche la membrane avec un pinceau pour l'empêcher de vibrer. Le son commun rendu par la membrane et le tuyau peut être représenté par 1,03 à 1,06, en désignant par 1 le nombre des vibrations du tuyau ou de la membrane vibrant isolément.

Ce résultat ne pouvait être prévu d'après les idées admises jusqu'ici sur la communication du mouvement. On sait qu'un corps se met à vibrer s'il reçoit des ondes sonores excitées par un second corps qui est à son unisson et le son des deux corps n'est pas altéré. Cela est vrai pour

un tuyau et une membrane, lorsque la distance qui les sépare est grande; mais si cette distance est telle que les vibrations propres de la membrane puissent réagir sur la colonne d'air qui produit le son, le son propre du tuyau et celui de la membrane disparaissent pour faire place à un son plus aigu. Si l'on accorde le tuyau sur ce son plus aigu et si l'on éloigne la membrane, elle cesse de vibrer. La rapproche-t-on alors du tuyau, ce son aigu disparaît et est remplacé par un son encore plus élevé. En général, toutes les fois qu'une membrane s'approche d'un tuyau qui rend un son plus aigu que le sien, le son du tuyau monte, la membrane vibre et rend le même son. L'altération du son primitif du tuyau va en diminuant à mesure qu'il s'éloigne davantage du son propre de la membrane. Lorsque l'intervalle des deux sons est compris entre une quarte et une quinte, l'altération cesse et le son du tuyau ne change plus par l'approche de la membrane.

On pourrait rapprocher le changement de ton qui se produit lorsque les deux corps sont à l'unisson de ce qui se passe lorsqu'une corde est mise en mouvement par un diapason qui est exactement à son unisson. M. Bourget a remarqué qu'alors la théorie indique une impossibilité dans le mouvement; j'ai observé que, dans ce cas, les deux corps peuvent encore vibrer, mais le son commun qu'ils rendent est plus grave que le son normal du diapason.

M. Bourget, en appliquant le calcul aux expériences de M. Kundt, a trouvé un cas d'impossibilité analogue, lorsque la colonne d'air que renferme un tube est exactement à l'unisson du son rendu par ce tube.

Mes expériences apportent un nouveau cas d'impossibilité de mouvement vibratoire communiqué par un corps à un second corps qui est à l'unisson du premier.

Nous pouvons expliquer maintenant notre première expérience : une membrane à l'unisson d'un diapason arrête les vibrations de la masse d'air qui remplit la caisse

résonnante, parce que le son de cette masse est fixé d'une manière invariable; elle ne peut vibrer qu'à l'unisson du diapason; elle ne peut pas davantage modifier le son de l'instrument. D'un autre côté, sous l'influence de la membrane, elle devrait rendre un son plus aigu que le son normal, et, comme rien ne peut entretenir ce son, elle cesse de vibrer, et tout son disparaît; il faudrait, pour maintenir la résonnance, substituer au diapason qui surmonte la caisse un autre diapason plus aigu.

Un pareil effet se produit si l'on place la membrane devant un tuyau, et si l'on a réglé l'embouchure de telle sorte qu'elle ne puisse donner naissance à un son plus aigu que le son du tuyau; dans ce cas, le son s'éteint.

Si, au contraire, l'embouchure est tellement réglée qu'elle puisse convenir à des sons ou plus graves ou plus aigus que le ton normal, la colonne d'air, sous l'influence de la membrane, réagit sur la veine qui s'échappe de l'embouchure, elle la force à vibrer à son unisson, et alors le son se modifie. La membrane, la colonne d'air, la veine gazeuse de l'embouchure forment trois corps qui s'influencent mutuellement, de manière à rendre un même son plus aigu que le son qui leur conviendrait si on les faisait vibrer isolément.

Cette réaction de la membrane sur l'air du tuyau, et, par son intermédiaire, sur l'air de l'embouchure, se manifeste surtout lorsqu'on approche du tuyau une membrane un peu plus aiguë que lui.

Lorsque la différence des deux sons n'est pas très-grande, la membrane se met à vibrer en s'approchant du tuyau, le son du tuyau s'abaisse et s'affaiblit progressivement; puis, à une certaine distance qui varie d'une expérience à l'autre et qui parfois peut atteindre 12 centimètres, le tuyau cesse de vibrer. Si l'on continue d'approcher la membrane, le son se rétablit, mais il est plus aigu que le son primitif. Le plus souvent, l'embouchure n'est pas disposée de manière

à permettre l'extinction totale du son : alors il n'y a pas interruption dans les vibrations du tuyau ; mais, à une certaine distance qui reste la même pour le même tuyau et la même membrane, le son grave s'affaiblit, le son aigu commence. Il y a un point critique où les deux sons, qui ont alors leur minimum d'intensité, ont de la peine à s'établir d'une manière permanente. On entend tantôt l'un, tantôt l'autre, quelquefois tous les deux simultanément ; les battements que fait naître leur coexistence produisent une sorte de roulement. De petites variations dans la pression de la soufflerie permettent de passer à volonté, du son grave, si l'on diminue la pression, au son aigu, si on l'augmente.

Si on laisse la pression constante et si l'on approche la membrane du tuyau, le son aigu s'établit d'une manière permanente, son intensité augmente ainsi que sa hauteur ; mais dans toutes les positions de la membrane, et lors même qu'elle n'est plus qu'à 2 ou 3 millimètres du tuyau, on peut faire reparaître le son grave en diminuant convenablement la pression de la soufflerie. Ce son est toujours plus grave que le ton normal, et il s'affaiblit à mesure qu'on rapproche la membrane. Bientôt celle-ci ne vibre plus d'une manière sensible sous l'influence de ce son ; elle agit alors comme un obturateur solide qui boucherait le tuyau. On sait, en effet, que l'on fait baisser le son de celui-ci en plaçant une planchette en avant de l'orifice. L'abaissement est d'autant plus grand que la planchette est plus près, ou, pour la même distance, qu'elle a plus de surface. Nous pouvons remarquer que, pour produire sur le tuyau la même altération du son avec une membrane et avec une planchette, il faut placer celle-ci plus près de l'orifice que la membrane, et aussi que souvent le son disparaît si l'on touche la membrane avec un pinceau. C'est pour cela que nous n'assimilons pas complétement la membrane à un obturateur solide, du moins dans certains cas.

Si, après avoir placé la membrane près de l'orifice et avoir produit un son plus aigu que le son normal du tuyau, on éloigne progressivement la membrane, le son s'abaisse peu à peu et s'affaiblit, et l'on atteint le point critique où le son aigu saute brusquement au son grave. Il arrive parfois que la distance du point critique obtenu en reculant la membrane est plus grande que celle où s'opère le changement du son grave en son aigu, lorsqu'on rapproche la membrane du tuyau. Il se produit là comme un phénomène d'inertie qui fait que la lame d'air de l'embouchure, s'étant constituée de manière à produire un son aigu, continue à vibrer de la même manière, lors même que les circonstances qui ont déterminé ce mode particulier de vibrations ont cessé. C'est ici la réaction de l'embouchure sur la colonne et la membrane.

J'ai observé un grand nombre de faits de ce genre : par exemple, on fait produire à un tuyau de 70 à 80 centimètres le son fondamental ou son premier harmonique. On place devant l'orifice du tuyau, à une distance qui atteint parfois 1 décimètre, une membrane convenablement choisie ou un tuyau de même diamètre, de 35 à 40 centimètres, bouché à une de ses extrémités : le son du tuyau cesse aussitôt. On enlève la membrane, le son ne se rétablit pas de lui-même. On chante alors à l'unisson du son primitif : le tuyau se remet à vibrer et continue à le faire jusqu'à ce qu'on rapproche la membrane. Si l'on chante sur un ton autre que celui du tuyau, le son ne se rétablit pas. On reproduit là exactement l'expérience des flammes chantantes.

Cette expérience est délicate, et il faut, pour la reproduire, placer l'embouchure dans des conditions difficiles à définir. Il faut tâtonner un peu, et, suivant la pression, on observe des variantes de l'expérience. Parfois, le son primitif se rétablit de lui-même, au bout d'une demi-minute ou plus. Il semble qu'il faille un certain temps pour que

la veine d'air, troublée dans ses vibrations par la présence de la membrane, se remette dans des conditions qui lui permettent de vibrer. D'autres fois, la membrane, en faisant disparaître l'harmonique, détermine la production du son fondamental ou réciproquement, et lorsqu'on l'enlève, c'est ce dernier son qui persiste, et l'harmonique ne se rétablit que quelque temps après, de lui-même, ou lorsqu'on chante à son unisson.

On peut faire une expérience analogue sans membrane, avec un simple tuyau.

Si l'on dispose l'embouchure de telle sorte que l'on entende le son fondamental et plus faiblement l'harmonique, on peut, en faisant varier très-peu la pression de la soufflerie, passer de l'un à l'autre. Supposons qu'on fasse produire le son grave, que l'on augmente alors un tant soit peu la pression, de manière que, malgré cela, le son grave persiste. Si l'on émet dans le voisinage du tuyau un son qui soit à l'unisson de l'harmonique, le son grave disparaît et le tuyau rend l'harmonique d'une manière permanente, même si l'on rétablit la pression primitive; mais alors, si l'on chante à l'unisson du son fondamental, le tuyau répond de suite à la voix et sonne au grave. On peut même faire en sorte que le son dont on provoque la formation avec la voix ne se fasse entendre que pendant que l'on chante et ne s'établisse pas d'une manière permanente. Tout cela dépend des positions relatives du biseau, de la fente et de la pression de l'air, et il faudrait une étude plus complète du mode de production du son à l'embouchure pour pouvoir préciser les conditions des expériences précédentes.

Il est curieux de voir un tuyau qui rend un son aigu sonner au grave si l'on en approche une membrane, et continuer à rendre ce son grave lorsque, après avoir éloigné la membrane, on la replace dans les conditions primitives qui ne convenaient qu'à la production d'un son aigu. Le mou-

vement établi persiste donc; mais c'est un état anormal, instable, et qui cesse sous de faibles influences, une variation de pression ou l'existence d'ondes sonores extérieures à l'unisson de l'harmonique.

Toujours est-il que, dans le voisinage et sous l'influence d'une membrane plus aiguë que lui, le tuyau peut rendre deux sons : l'un plus grave, l'autre plus aigu que le son normal. Ce son aigu qui, sous une pression constante, s'établit sans difficulté lorsque la membrane est voisine du tuyau, est d'abord plus élevé que le son même de la membrane, comme lorsque le tuyau était à l'unisson de celle-ci. Il s'en rapproche à mesure que le son normal du tuyau s'abaisse au-dessous du son de la membrane. Un tuyau d'une certaine longueur rend, lorsque la membrane est proche, un son plus aigu que le sien, mais à l'unisson de celle-ci.

Des tuyaux plus longs donnent bien, sous l'influence de la membrane, des sons plus aigus que leur son propre, mais plus graves que celui de la membrane; de telle sorte que, si nous considérons maintenant l'influence du tuyau sur la membrane, nous voyons qu'il peut exciter dans la membrane des vibrations plus rapides que celles qu'elle peut rendre normalement si le tuyau est dans le voisinage de l'unisson ou d'un ton plus élevé que celui de la membrane; pour un tuyau d'une longueur déterminée, le son de la membrane n'est pas altéré; pour des tuyaux encore plus graves, le son de la membrane s'abaisse au-dessous du ton normal.

Pour que ces effets se manifestent, il faut que la membrane puisse vibrer sous l'influence du tuyau. Si le son du tuyau est peu intense, s'il est très-éloigné du ton de la membrane, celle-ci cesse de vibrer, et elle ne modifie plus le son du tuyau, ou bien elle l'abaisse comme le ferait un corps solide, une planchette que l'on approcherait de l'orifice du tuyau.

A l'appui des résultats généraux que je viens d'exposer, je citerai quelques-unes des expériences les plus caractéristiques que j'ai faites avec des membranes diverses.

Nous désignerons par l la longueur de la corde du sonomètre qui vibre à l'unisson du tuyau isolé, par l' la longueur qui convient au tuyau lorsque la membrane est à 4 ou 5 millimètres de l'orifice; n et n' sont les nombres de vibrations correspondants, N le nombre de vibrations de la membrane isolée.

Le tableau suivant se rapporte à une membrane de collodion circulaire, ayant 10 centimètres de diamètre, vibrant à l'unisson de la corde de 610 millimètres, $N = 419$.

Il est bon de s'assurer de temps à autre du ton de la membrane, car il peut varier pendant le cours d'expériences assez longues. Ainsi, dans cette série, on a constaté qu'à certains moments la membrane vibrait avec force, lorsqu'elle était loin du tuyau accordé sur $l = 605$ millimètres, plus tard sur $l = 615$ millimètres. On a dû refaire quelques-unes des expériences, et prendre des moyennes pour écarter, autant que possible, l'erreur qui résulte des variations de tension qu'éprouve la membrane.

l	n	l'	n'	$\frac{n'}{n}$	$\frac{N}{n}$
940	272	980	261	0,95	1,54
845	303	885	289	0,90	1,38
803 (1)	316	855	298	0,90	1,31
691	370	632	405	1,09	1,13
675	379	650	394	1,04	1,10
656 (2)	390	610	419	1,07	1,07
627	408	591	432	1,06	1,03
610 (3)	419	580	441	1,05	1,00

(1) La membrane fait baisser le ton comme le ferait un obturateur.

(2) Le tuyau rend le son normal de la membrane.

(3) Le son normal du tuyau est celui de la membrane. Celle-ci vibre au loin lorsque le tuyau résonne; elle en éteint le son à la distance de 45 millimètres; plus près, le son $n = 441$ se produit si l'on fait rendre au tuyau

l	n	l'	n'	$\frac{n'}{n}$	$\frac{N}{n}$
590	433	570	460	1,035	0,97
556	460	539	475	1,031	0,91
539	475	524	488	1,028	0,88
524	488	513	499	1,021	0,86
513	499	503	509	1,019	0,84
503	509	494	518	1,018	0,82
494	518	486	526	1,016	0,81
461	555	454	564	1,015	0,75
420	609	418	612	1,012	0,70
355	721	352	727	1,008	0,58
266(1)	962	265	966	1,004	0,43
162	»	162	»	1	0,26

Autre membrane en collodion de 10 centimètres de diamètre; elle est à l'unisson de la corde $l = 587$, $n = 435$; elle vibre au loin sous l'influence du tuyau qui rend ce son. Placée près du tuyau, elle lui fait rendre le son $l = 573$. Le rapport des nombres de vibrations est 1,024.

La même membrane accordée sur $l = 545$, $n = 470$ a donné

l	n	l'	n'	$\frac{n'}{n}$	$\frac{n}{N}$
690(2)	371	»	»	»	1,27
662	387	591	433	1,120	1,21
631	406	581	440	1,087	1,15
600	427	564	454	1,064	1,10
545	470	529	484	1,030	1
530	483	511	500	1,037	0,97
495	517	486	526	1,020	0,90
372	688	370	692	1,005	0,68
367	697	367	697	1,000	0,67

le son $n = 441$, la membrane se remet à vibrer dans le voisinage du tuyau, mais non si on l'en éloigne.

(1) La membrane cesse d'agir.

(2) La membrane éteint le son sans déterminer la production d'un son aigu.

Pour une membrane de 10 centimètres de diamètre, on a noté à la fois les sons graves et les sons aigus que peut rendre le tuyau. Le son grave a été évalué au moment où il s'affaiblit pour faire place au son aigu, très-près, par conséquent, de ce que j'ai appelé la position critique de la membrane; tous les autres sons se rapportent à des positions de la membrane très-voisines du tuyau, et c'est sans doute à cette circonstance que l'on doit attribuer l'abaissement des sons extrêmes : la membrane agit alors comme un obturateur.

La membrane vibre fortement lorsque le tuyau rend le son caractérisé par $l = 519$ ou $N = 493$ vibrations, l'' et n'' se rapportant au son grave.

l	n	l'	n'	$\frac{n'}{n}$	l''	n''	$\frac{n''}{n}$	$\frac{n}{N}$
785	326	»	»	»	833	307	0,95	1,49
710	360	»	»	»	750	341	0,94	1,36
635	403	534	479	1,18	710	360	0,90	1,22
565	453	519*	493	1,08	»	»	»	1,09
530	483	505	507	1,049	600	427	0,88	1,02
519*	493	495	517	1,048	»	»	»	1,00
460	556	445	575	1,033	»	»	»	0,90
405	632	396	646	1,023	»	»	»	0,78
395	648	391	655	1,010	»	»	»	0,76
325	785	330	776	0,98	»	»	»	0,62
320	800	320	800	1	»	»	»	0,61
260	984	263	973	0,98	»	»	»	0,50

On a marqué d'un astérisque les expériences dans lesquelles le tuyau rend le son de la membrane, et lorsque celle-ci est près de l'orifice et lorsque le tuyau vibre seul. On voit que celui-ci ne rend successivement deux sons, l'un plus grave, l'autre plus aigu que le son propre, que dans un intervalle assez restreint de $n = 493$ à $n = 403$.

Avec une membrane de collodion de 6 centimètres

de diamètre, rendant un son correspondant à $l = 304$ ou $N = 842$, on a eu la série suivante :

l	n	l'	n'	$\frac{n'}{n}$	l''	n''	$\frac{n''}{n}$	$\frac{n}{N}$
400	640	»	»	»	425	602	0,89	1,31
395	648	332	771	1,180	415	617	0,95	1,30
355	721	311	823	1,141	365	701	0,97	1,16
343	746	308	831	1,113	355	721	0,96	1,128
315	813	293	873	1,075	322	795	0,98	1,04
304*	842	285	898	1,066	»	»	»	1,00
280	914	268	955	1,044	»	»	»	0,92
270	948	262	977	1,030	»	»	»	0,88
240	1067	235	1089	1,021	»	»	»	0,78
230	1113	226	1133	1,017	»	»	»	0,75
200	1280	198	1293	1,010	»	»	»	0,65

Lorsqu'on construit avec les nombres contenus dans les tableaux précédents des courbes qui aient pour abscisses $\frac{n}{N}$ et pour ordonnées $\frac{n'}{n}$, on trouve, pour chaque membrane, une courbe particulière, mais toutes ces courbes ont la même allure. C'est à peu près vers $\frac{n}{N} = \frac{2}{3}$ qu'elles coupent l'axe des abscisses, c'est-à-dire que la membrane cesse d'altérer le son d'un tuyau qui est à la quinte de son ton propre. On peut dire qu'en moyenne $\frac{n'}{n} = 1,05$, lorsque $\frac{n}{N} = 1$; une membrane à l'unisson d'un tuyau en fait monter le son d'un intervalle compris entre un demi-ton mineur 1,04 et un demi-ton majeur 1,06. Elle cesse d'agir sur le tuyau pour en élever le son lorsque $\frac{n}{N} = 1,20$ à 1,30, c'est-à-dire lorsque le son de la membrane est à une tierce majeure ou une quarte du son du tuyau. L'élévation du ton à cette limite est comprise entre 1,12 et 1,18, c'est-à-dire entre un ton et un ton et demi.

Qu'arriverait-il si la membrane fermait complétement le tuyau? Pour le savoir, j'ai surmonté des tuyaux rectangulaires en bois d'une plate-forme dont la surface supérieure se trouvait dans le plan de l'orifice. On appliquait sur cette plate-forme des membranes tendues sur des lames de zinc percées en leur centre d'un orifice rectangulaire ou circulaire.

Ces lames sont ajustées sur la plate-forme avec un peu de cire molle, ce qui rend la fermeture hermétique. Les membranes sont séparées de la plate-forme ou du plan de l'orifice par la faible épaisseur du zinc. Cela change un peu, comme nous le verrons plus loin, les conditions de vibration des grandes membranes.

On a employé quatre membranes en collodion.

A, membrane rectangulaire de 35 millimètres sur 30 millimètres, à l'unisson de la corde $l = 218$ millimètres, faisant 1173 vibrations.

B, membrane rectangulaire de 42 millimètres sur 36 millimètres, à l'unisson de la corde $l = 369$ millimètres, faisant 694 vibrations.

D, membrane circulaire de 66 millimètres de rayon, à l'unisson de la corde $l = 330$ millimètres, faisant 776 vibrations.

C, membrane circulaire de 50 millimètres de rayon, à l'unisson de la corde $l = 430$ millimètres, faisant 595 vibrations.

Le tableau suivant résume les expériences. Les sons rendus par les tuyaux isolés ou fermés par des membranes sont représentés par les longueurs de la corde du sonomètre mise à leur unisson.

On peut, en général, faire sortir de chaque tuyau deux sons, l'un plus aigu, l'autre plus grave que le son normal. Le son le plus grave est au-dessous de l'octave grave du son primitif, comme si la membrane formait un fond à peu près fixe au tuyau. Ces sons graves ne se produisent souvent que si l'on diminue la pression de la soufflerie et,

par suite, leur intensité est relativement faible, et la membrane cesse de vibrer d'une manière sensible.

	Tuyaux.	*Do*³	*Mi*³	*Fa*³	*Sol*³	*La*³	*Si*³	*Do*⁴
	l	500	400	375	333	300	265	250
A	l'	340	275	261	235	228	205	192,5
A	$\frac{l'}{l}$	0,68	0,687	0,69	0,71	0,76	0,77	0,78
A	l''	1020	»	719	690	684	»	583
A	$\frac{l''}{l'}$	2,04	»	2,05	2,09	2,28	»	2,33
B	l'	385	325	310	280	265	245	258,5
B	$\frac{l'}{l}$	0,77	0,80	0,82	0,84	0,86	0,92	1,03
B	l''	1190	»	1020	905	»	»	809
B	$\frac{l''}{l}$	2,38	»	2,72	2,74	»	»	3,24
D	l'	470	390	375	330	287	277	255
D	$\frac{l'}{l}$	0,93	0,975	1	1	0,95	1,04	1,02
C	l'	465	390	370	325	300	267	257
C	$\frac{l'}{l}$	0,93	0,975	0,99	0,986	1	1,007	1,02

Ces expériences montrent que le rapport des sons altérés au son primitif est à peu près indépendant de la hauteur de ce dernier, et sensiblement constant pour la même membrane; il croît cependant un peu avec la hauteur. Il change d'une membrane à l'autre : les plus grandes membranes altèrent peu le son ou ne l'altèrent pas, tandis que les premières vibrent fortement lorsque le tuyau résonne; comme on s'en aperçoit, à l'aide d'un peu de sable, les grandes ne vibrent pas toujours; ce qui tient, comme nous le verrons, au voisinage de la plate-forme qu'elles recouvrent en partie. Cependant, avec la membrane D et le tuyau *si*³, on a observé que le sable formait sur la mem-

brane une ligne nodale circulaire. Avec ces grandes membranes et les deux tuyaux les plus aigus, on observe plutôt un abaissement du ton qu'une surélévation.

On voit que la vibration du tuyau présente les mêmes caractères généraux, que la membrane soit voisine de l'orifice ou qu'elle le bouche complétement. (J'entends par là la production d'un son surélevé ou celle d'un son plus grave, suivant la pression.) Cela est vrai surtout avec les membranes qui ont à peu près les dimensions de l'orifice; mais les deux ordres de phénomènes diffèrent en ce que la constance du rapport $\frac{l'}{l}$ disparaît lorsque l'on place la même membrane en avant de l'orifice de tuyaux de diverses longueurs; le phénomène est alors bien plus compliqué qu'il ne semble l'être lorsque la membrane bouche complétement le tuyau.

III. — *Influence d'un écran solide sur une membrane.*

Nous venons de dire que les grandes membranes vibraient mal si elles étaient très-voisines d'une plate-forme solide.

Reprenons l'expérience dans laquelle une membrane placée devant la caisse renforçante d'un diapason en affaiblit le son. Si l'on approche de la membrane un écran solide quelconque, préférablement une planchette de bois qui lui soit parallèle, le son du diapason renaît peu à peu et éclate avec force lorsque l'écran est à une distance déterminée de la membrane. Le son du diapason est redevenu ce qu'il était avant l'interposition de la membrane, celle-ci se remet à vibrer. Si on laisse toutes les choses en place et qu'on arrête les vibrations du diapason, puis qu'on approche un diapason pris à l'unisson du premier de la lame d'air comprise entre la membrane et la planchette, le son du diapason est renforcé. Ainsi cette lame d'air vibre à

l'unisson du diapason. Le renforcement cesse si l'on déplace la membrane, ou la planchette, ou la caisse renforçante. Dans le cas où le renforcement se produit, le petit pendule de la membrane s'agite, le premier diapason se met à vibrer. La lame d'air, la membrane, la caisse renforçante forment un système de corps qui réagissent les uns sur les autres pour vibrer à l'unisson. Aussi la distance à laquelle il faut placer la planchette pour rétablir le son éteint du diapason dépend-elle de la distance de la membrane à la caisse. Dans une expérience faite avec une membrane de collodion accordée sur *do*[3], l'écran devait être placé aux distances 29, 22, 15 millimètres lorsque la membrane se trouvait à 50, 24, 12 millimètres de la caisse.

Si l'on dépasse ces distances de l'écran à la membrane, on reconnaît que la membrane cesse de vibrer et le son du diapason devient un peu plus faible que le son primitif comparable à celui qu'on obtient lorsqu'on place directement la planchette devant l'orifice de la caisse. Ainsi la membrane se trouve momentanément désaccordée par l'influence de la lame d'air qui s'étend jusqu'à l'écran.

On peut substituer à l'écran une caisse renforçante de diapason. Elle produit à une distance convenable de la membrane le même effet que l'écran, pourvu que le son propre de l'air qu'elle renferme soit plus aigu que celui du diapason en expérience et qu'on puisse dès lors l'amener à l'unisson de ce diapason en obstruant en partie l'orifice de la caisse. La distance de la membrane à cette seconde caisse est d'autant moindre que le son de celle-ci est plus aigu. Ainsi le renforcement observé est bien dû à l'influence de la masse d'air qui touche la membrane et qui, à un moment donné, vibre à l'unisson du diapason.

Lorsqu'une membrane est placée devant un tuyau sonore, qu'elle en éteint le son ou qu'elle le fait monter, on peut annuler l'effet de la membrane en en approchant une

planchette; le son qui était éteint renaît, le son qui avait monté s'abaisse, et pour une distance convenable de l'écran on retrouve le son primitif du tuyau, comme s'il n'y avait pas de membrane, et, dans le fait, la membrane ne devient ainsi inactive que parce qu'elle ne vibre plus. Si l'on continue d'approcher l'écran, le son du tuyau baisse, comme il le ferait si, la membrane étant enlevée, on approchait directement la planchette de l'orifice.

Il y a dans cette expérience quelques particularités bonnes à signaler.

Une membrane carrée de collodion de $0^m,11$ de côté fait seule 706 vibrations simples. On la place à 20 millimètres d'un tuyau carré en bois, à embouchure fixe, rendant le son fa^3 de $682^v,66$. Le son s'abaisse à 640 vibrations. On approche alors la planchette de la membrane. Lorsqu'elle est à 20 millimètres de celle-ci, le son 682 du tuyau se rétablit avec force. La lame d'air contiguë à la membrane vibre à l'unisson du tuyau et renforce un diapason fa^3. On éloigne graduellement la planchette : le son du tuyau monte peu à peu à 706 vibrations, son de la membrane. Il n'y a pas trace de battements. La membrane réagit donc sur le tuyau pour l'amener à son unisson. Le son persiste lors même que l'on enlève graduellement l'écran. Si l'on diminue un tant soit peu la pression de la soufflerie, il retombe au son primitif 640.

Avec un tuyau analogue au précédent et donnant le mi^3 de 640 vibrations, le voisinage de la membrane abaisse le son à 620 vibrations. La planchette placée à 18 millimètres ramène le son du tuyau à 640. En l'éloignant, le son monte à 680; mais, lorsque la planchette est vers 35 millimètres, le son retombe brusquement à 620.

Un tuyau $ré^3$ de 576 vibrations rend le son 538 vibrations, en le plaçant à 10 millimètres de la membrane. Il monte brusquement à 597 lorsque la planchette est à 11 millimètres, puis à 658 si l'on recule peu à peu celle-ci.

Un tuyau *do*[3] de 512 vibrations placé à 20 millimètres de la membrane s'abaisse à 507 vibrations. On rapproche la planchette, le son baisse progressivement jusqu'à 493 vibrations, puis monte à 525. On le ramène à 512 en plaçant la planchette à 3 millimètres de la membrane. Il redevient 525 si on l'éloigne et passe spontanément à 507.

Les deux sons 525-507 coexistent pour une certaine position de la planchette. Ils produisent des battements, puis le dernier persiste.

Il y a là, comme on le voit, un phénomène analogue à celui que nous produisions en approchant la membrane seule de nos tuyaux à embouchure circulaire; seulement, dans ces dernières expériences, la membrane reste à une distance fixe du tuyau, et il n'y a de mobile que cette planchette de bois que l'on avance ou recule. Il est curieux de voir ce mouvement de recul déterminer une élévation du ton du tuyau qui s'approche ainsi plus ou moins du ton de la membrane, qui peut même l'atteindre, mais qui, dans les essais que j'ai faits avec les tuyaux carrés, ne le dépasse jamais. Il faut noter aussi l'instabilité de cette vibration qui cesse, soit spontanément, soit sous l'influence d'une variation de pression de la soufflerie. Je n'ai rien observé de particulier avec des tuyaux carrés plus aigus que la membrane, à moins qu'ils ne soient à l'unisson d'une des harmoniques de cette membrane, auquel cas on retrouve les phénomènes déjà décrits. Je dois dire que ces phénomènes ne se manifestent plus si l'on emploie des membranes circulaires; en les approchant du tuyau à section carrée, on fait monter le son, comme nous l'avons dit pour les tuyaux cylindriques, tandis qu'une membrane carrée de même hauteur le fait descendre d'abord, et il faut l'intervention de la planchette pour le faire monter.

IV. — *Influence, sur les vibrations d'une membrane, d'une lame d'air contiguë.*

Pour étudier l'influence qu'exerce sur les vibrations d'une membrane la présence d'une lame d'air comprise entre cette membrane et un écran plan, parallèle, on a renoncé à ébranler la membrane avec des tuyaux sonores et l'on a employé de simples diapasons isolés que l'on approchait de la membrane. On cherchait ensuite à quelle distance on devait placer l'écran de bois pour avoir le renforcement du son du diapason.

On doit employer des diapasons plus graves que la membrane. Il n'y a pas de renforcement s'ils sont plus aigus. Il n'y en a pas davantage s'ils sont à l'unisson. Le renforcement se produit alors de lui-même lorsque la membrane est seule près du diapason. Si l'on en approche un écran solide, son effet est d'abaisser le son de la membrane et de la désaccorder. On cessera donc, à un moment donné, d'entendre de loin le son de l'instrument, qui n'était perceptible que par la vibration qu'il communiquait à la membrane, et l'on aura un effet inverse de celui qu'on observe dans toutes les autres expériences.

On a cherché d'abord l'influence des dimensions de l'écran placé derrière la membrane.

Cette membrane était carrée et son côté avait 11 centimètres.

Distances de l'écran à la membrane.

Diapason.	Écran carré de			
	11^c	8^c	6^c	4^c
*Mi*³	mm 20,33	16	12	5
*Ré*³	14,33	10	9	2
*Do*³	7,33	5	4	1

Si nous divisons les distances par le côté, on a :

*Mi*³...........	1,85	2	2	1,25
*Ré*³..........	1,3	1,25	1,3	0,50
*Do*³...........	0,65	0,60	0,66	0,25

En écartant la dernière colonne qui correspond à un très-petit écran, on voit que : *Pour qu'une lame d'air limitée d'un côté par une membrane, de l'autre par un plan solide, libre sur ses faces latérales, renforce un son donné, il faut que l'épaisseur de cette lame soit proportionnelle à sa longueur.*

Si l'on veut, dans ces expériences, avoir des nombres comparables, il faut conserver à la membrane la même tension, ne pas trop s'approcher d'elle, éviter les courants d'air et les variations de température. Pour montrer l'influence de la tension de la membrane, je citerai l'expérience suivante. Une membrane carrée de papier végétal (accordée sur *ré*³) renforce le son du diapason *do*³ lorsque l'écran est à 13 millimètres. Les diapasons *mi*³, *sol*³ ne sont pas renforcés par elle. On place à une certaine distance de la membrane une plaque de fer chauffée. Le renforcement de *do*³ se fait alors à 6 millimètres. Celui de *mi*³ à 20 millimètres de distance de l'écran. On rapproche la plaque chaude, le son de la membrane monte à *si*^{b4}. Le diapason *do*³ n'agit plus, *mi*³ est renforcé à 7 millimètres, et *sol*³ à 35 millimètres.

De nombreux essais tentés par ce procédé et que je ne relate pas ici montrent que la distance e de l'écran, correspondant au renforcement, ne dépend pas du nombre n du diapason, mais du rapport $\frac{n'}{n}$ qui existe entre le son n' de la membrane et celui n du diapason.

Le son de la membrane est évalué, comme nous l'avons dit, à l'aide d'une corde de sonomètre, en cherchant la longueur qui fait sauter le sable sur la membrane placée hori-

zontalement dans le voisinage de la corde. On l'appréciait aussi assez facilement en chantant dans le voisinage de la membrane et cherchant le son qui la faisait résonner, ou enfin en frappant sur la membrane avec un petit marteau en moelle de sureau. Cependant la détermination exacte du son de la membrane comporte toujours quelque incertitude.

En soumettant à l'action de divers diapasons une membrane carrée de collodion de 11 centimètres, associée à un écran de même grandeur, on trouve

$\frac{n'}{n}$	e observé.	e calculé.
1,105	21	21,0
1,121	16	18,3
1,188	13	13,4
1,206	11	12,0
1,375	7	7,4
1,400	6	6,8
1,557	5	5,0
1,580	4	4,8
1,830	3	3,4

En construisant une courbe qui ait pour coordonnées e et $\frac{n'}{n} - 1$, on voit qu'elle doit couper l'axe des ordonnées à une certaine distance de l'origine, et qu'elle semble asymptotique à l'axe des abscisses. On peut choisir pour la représenter une formule telle que

$$\frac{n'}{n} - 1 = A \cot \pi \frac{e}{a};$$

deux des observations servent à déterminer les constantes A et a, et donnent

$$\frac{n'}{n} - 1 = 0,1209 \cot \pi \frac{e}{73,4}.$$

C'est avec cette formule que l'on a calculé les valeurs de e inscrites dans le tableau précédent. La formule représente, comme on le voit, d'une manière satisfaisante la marche du phénomène.

Une membrane carrée en papier végétal de 18 centimètres de côté, faisant 285 vibrations simples, a donné des résultats analogues.

On a calculé les valeurs de e correspondant aux valeurs moyennes observées de $\frac{n'}{n}$, en se servant de la formule

$$\frac{n'}{n} - 1 = 0,1268 \cot \pi \frac{e}{143,08}.$$

Valeurs de e observées.	Valeurs de e calculées.	$\frac{n'}{n}$
10	10,9	1,52
20	20	1,27
25	24,7	1,21
30	33	1,14
35	36	1,12
40	40	1,109
50	51	1,107
60	59	1,104
70	69	1,005

Enfin une grande membrane circulaire en papier fort de 20 centimètres de diamètre est placée devant un écran de mêmes dimensions. On prend le plus souvent l'unisson de la membrane en produisant, avec la bouche fermée, un son qui fasse résonner la membrane. On accorde sur ce son une corde de 1 mètre et l'on cherche sous quelle longueur la corde vibre à l'unisson d'un diapason do^3. D'autres fois on ébranle la membrane avec un petit marteau et l'on cherche l'unisson avec la corde. On est souvent guidé par la présence des battements. L'expérience présente d'assez grandes incertitudes lorsque l'écran est très-près de la

membrane, parceque le son qu'elle rend est sourd, de courte durée et relativement très-grave. Les incertitudes recommencent si l'écran est très-loin, parce que le son varie peu pour des variations notables de la distance. On a multiplié les mesures et pris des moyennes.

On a calculé $\frac{n'}{n}$ d'après les valeurs trouvées pour e à l'aide de la formule

$$\frac{n'}{n} - 1 = 0,0923 \cot \pi \frac{e}{126,3}$$

e	Valeurs observées de $\frac{n'}{n}$						Moyenne.	Calculées.
mm								
10	1,37	1,32	»	1,28	1,35	1,34	1,36	1,36
15	1,22	»	»	»	1,25	»	1,235	1,23
20	1,18	1,15	1,19	1,25	1,12	1,18	1,18	1,17
30	1,09	1,04	1,08	1,10	1,06	1,107	1,09	1,10
40	1,07	1,03	1,06	1,08	»	1,06	1,06	1,06
50	1,04	1,03	1,044	1,043	»	1,04	1,04	1,03
60	1,007	1,01	1,01	1,005	»	»	1,009	1,007

Quoique ces expériences présentent bien moins de précision que les précédentes, elles montrent que la loi du phénomène est la même que dans les cas précédents et peut être représentée approximativement par la même formule empirique.

La loi véritable, que nous ne connaissons pas, doit être assez compliquée, car elle dépend de la nature de la membrane, de sa tension, de ses dimensions, de celles de l'écran.

En remplaçant l'écran solide par une seconde membrane, on a pour e, et pour le même son, des valeurs beaucoup plus grandes, c'est-à-dire que la lame d'air contiguë à la membrane doit être, si elle est limitée par une deuxième membrane, plus épaisse que si elle l'était par une planchette

solide, pour permettre à la première membrane de résonner à l'unisson d'un son donné.

Remarquons enfin que le nombre de vibrations que fait une lame d'air de forme carrée dépend de $\frac{e}{l}$, e étant son épaisseur, l le côté du carré, et qu'il est d'autant plus petit que e est moindre. Ce sont des résultats généraux que l'on retrouve lorsqu'on compare les nombres de vibrations rendues par des plaques solides de formes semblables.

Lorsqu'on approche d'un diapason, muni ou non de sa caisse, une membrane carrée qui est à peu près à l'octave grave du diapason, la membrane ne vibre pas si la caisse renforçante est au milieu de la membrane de manière à agir sur chacune des deux moitiés; mais si on la dispose de telle sorte qu'elle n'agisse que sur une des moitiés de la membrane, celle-ci vibre et l'on peut, à l'aide du sable répandu à sa surface, constater qu'il se forme une ligne nodale parallèle aux côtés du carré et au bord de la caisse. En approchant un écran solide, on a un renforcement du son du diapason, mais la ligne nodale disparaît. En mêlant du lycopode au sable, on trouve, dans le cas où la membrane est seule, deux amas de lycopode au milieu de chacune des moitiés. Avec la planchette, le lycopode se déplace et forme un cercle irrégulier autour du centre de la membrane où reste un petit amas de sable, comme si ce centre était un nœud. Cette expérience nous montre que la présence d'une couche d'air contiguë, vibrant à l'unisson du diapason, change non-seulement le son normal de la membrane, mais aussi la disposition des lignes nodales.

On déduit de ces expériences un moyen simple d'accorder une membrane sur un son donné, ce qui est souvent difficile ou impossible. Il faut que le son primitif de la membrane soit plus aigu que celui qu'on veut obtenir. On le fait alors baisser en approchant un écran de bois ou de carton qui soit parallèle à la membrane, jusqu'à ce qu'on

ait un renforcement du son proposé. Si la membrane porte un petit pendule, on le voit alors s'agiter avec force. Si l'on rapproche davantage l'écran, on empêche, au contraire, la membrane de vibrer.

On voit aussi que, lorsqu'on veut mettre une membrane en vibration pour étudier le son qu'elle rend ou la disposition des lignes nodales, si l'on se sert pour cela d'un tuyau d'orgue, il faut placer la membrane assez loin pour qu'elle ne puisse altérer le son du tuyau, précaution sagement indiquée par M. Bourget dans son étude des membranes circulaires.

Une membrane tendue sur un cadre que l'on dépose sur une table ne vibrera jamais bien sous l'influence d'un corps sonore, parce que le voisinage de la table empêche le mouvement vibratoire.

IV. — *Action sur un tuyau d'une colonne d'air voisine.*

Dans les nombreux essais que j'ai tentés pour chercher à expliquer les phénomènes déjà décrits, j'ai été amené à étudier l'action que peut exercer sur le ton d'un tuyau une colonne d'air que l'on place à la suite, à une certaine distance de l'orifice.

Un tuyau en bois de section rectangulaire, à embouchure fixe, rend le son do^3 à l'unisson de la corde de 500 millimètres. On en approche la caisse renforçante du diapason do^3, le son monte et arrive à correspondre à la longueur de corde 496 millimètres; l'élévation du ton est 1,008.

Si l'on substitue à cette caisse celle du diapason mi^3, le son baisse et est représenté par $l = 517$ millimètres.

La première caisse do^3 altère à peine le son du tuyau $ré^3$; mais la seconde l'abaisse fortement.

Le son du tuyau mi^3, représenté par $l = 402$, monte à $l = 395$ avec la caisse mi^3; élévation 1,018. La caisse do^3 élève un peu le ton, sol^3 l'abaisse.

Le tuyau *sol*[3], répondant à $l = 334$, monte à 324 si l'on présente la caisse *sol*[3]; élévation 1,030.

Enfin le tuyau *do*[4], rendant le son $l = 254$, mis en présence de la caisse *do*[4], donne d'abord le son grave 288; puis, si l'on approche la caisse au contact, le son 244; élévation 1,04; ce son persiste si l'on éloigne la caisse à 10 millimètres du tuyau et fait place alors au son 264.

Ainsi une masse d'air dont le son propre est plus aigu que celui du tuyau en fait baisser le ton; on a là une sorte de tuyau à cheminée.

Si la masse d'air est accordée sur le ton du tuyau, celui-ci monte et l'élévation croît avec le nombre des vibrations du tuyau. Il y a là un phénomène analogue à celui que présente une membrane accordée sur le tuyau. Le seul tuyau *do*[4] m'a redonné le phénomène signalé déjà avec les membranes; la production d'un son plus grave qui fait place ensuite à un son plus aigu, et persiste quelque temps si l'on éloigne du tuyau la masse d'air qui l'influence.

Dans certains cas, la présence de la caisse devant le tuyau, à 6 ou 7 centimètres de distance, éteint complétement le son du tuyau. Cela arrive lorsque l'embouchure est tellement disposée qu'elle ne puisse faire naître dans le tuyau un son plus aigu que le son primitif.

Les caisses renforçantes que j'ai employées avaient à peu près la même hauteur que les tuyaux; mais leur largeur était beaucoup plus grande.

On a répété ces expériences en plaçant à la suite des tuyaux à base rectangulaire, et à quelques millimètres de distance, des tuyaux cylindriques de 51 millimètres de diamètre dont on faisait varier graduellement la longueur. On opérait à la température de 14 degrés, et l'on a calculé la longueur d'onde répondant à chaque tuyau.

Tuyau do³, $l = 500^{mm}$, longueur d'onde 646 *millimètres.*

Lorsque la longueur L du tuyau cylindrique varie entre 669 millimètres et 646 millimètres, le son n'est pas sensiblement altéré. Pour L = 646 à 634, le son monte et devient $l = 494$; l'élévation du son est 1,014. Si l'on diminue tant soit peu la longueur 634, le son descend brusquement à $l = 520$ ou à 0,96 du son primitif.

Tuyau mi³, $l = 400^{mm}$, longueur d'onde 518 *millimètres.*

Avec un tuyau cylindrique L = 518 millimètres, le son monte à $l = 396$ ou à 1,01. Si l'on diminue la longueur jusqu'à L = 492 millimètres, on obtient le son $l = 382$ ou 1,05, puis le son descend brusquement à $l = 424$ ou 0,96. En allongeant alors graduellement le tuyau, le son grave persiste, jusqu'à ce que la longueur redevienne 518 millimètres, et alors il saute au son aigu. C'est un phénomène analogue à celui que nous avons signalé dans le cas d'une membrane dont on fait varier graduellement la distance au tuyau, et ce que nous avons dit alors s'applique à ce nouveau cas.

Pour L = 530, le son n'est pas altéré; de 530 à 518, il monte peu à peu.

Tuyau sol³, $l = 332^{mm}$, longueur d'onde 432 *millimètres.*

Pour L = 450^{mm}, le son n'est pas altéré.

Pour L = 432^{mm}, il monte de 1,015, $l = 327$.

Pour L = 418^{mm}, le son est tantôt plus aigu que le son normal, $l' = 324$ ou $\frac{l}{l'} = 1,02$, tantôt plus grave, $l' = 353$ ou $\frac{l}{l'} = 0,94$, suivant de faibles variations de pression.

Les colonnes d'air surajoutées étaient jusqu'à présent

d'une forme différente de celle du tuyau; il était nécessaire de rechercher ce qui se passe si la colonne d'air a la même section que celle du tuyau. Les expériences ont été faites dans ce sens avec des tuyaux cylindriques de 51 millimètres de diamètre.

Un tuyau de 622 millimètres de longueur, compté à partir de la fente de l'embouchure circulaire, rend un son qui est exactement à l'unisson du diapason *do*³. Il fait 512 vibrations simples; la température est 17 degrés, la longueur d'onde 664 millimètres. On place à la suite un tuyau de 664 millimètres, en laissant entre les deux tuyaux un espace libre de 1 à 2 millimètres. On trouve que le son rendu par l'ensemble des deux tuyaux fait en 5 secondes 10 battements avec le diapason. Il est plus aigu que celui-ci; il fait donc 516 vibrations. Si l'on allonge progressivement le second tuyau, on arrive à faire disparaître les battements; la longueur est alors 678 millimètres. Peut-on considérer alors l'espace libre laissé entre les deux tuyaux comme correspondant à un ventre du tuyau total? On arriverait à cette conclusion que dans un tuyau le premier ventre compté à partir de l'orifice libre est à une distance plus grande que la demi-longueur d'onde complète; dans la plupart des théories mathématiques, elle doit être d'une demi-longueur d'onde, 664 millimètres; dans la théorie d'Hopkins et dans celle de M. Helmholtz, elle doit être plus courte.

Le fait que nous signalons est certain; les expériences se font, grâce aux battements, avec une précision extrême, beaucoup plus grande que celle qu'on peut obtenir avec un sonomètre. Si le son du tuyau est intense, ce qui doit être pour obtenir le maximum de résonnance, on éprouve quelque incertitude à mettre la corde exactement à l'unisson du tuyau; on ne juge plus aussi facilement si le son rendu par le tuyau avant et après l'interposition du tuyau de 664 millimètres est le même. Avec le diapason, on a un

son d'une hauteur constante qui, dans un cas, ne produit pas de battements, et dans l'autre en donne d'assez lents pour pouvoir être comptés. L'incertitude est impossible.

Est-on en droit, pour trouver la place de la surface ventrale, de couper complétement le tuyau, de mettre ainsi la colonne sonore en communication directe avec l'air extérieur sur une étendue d'un millimètre? cela n'apporte-t-il pas un trouble dans les vibrations de cette colonne? Ce serait fort possible, et je crois nécessaire de soumettre à un examen approfondi cette étude des nœuds et du ventre des tuyaux. Ce sera, si j'arrive à mener cette étude à bonne fin, le sujet d'un travail ultérieur qui me semble d'autant plus utile que nous sommes en présence de théories qui conduisent sous ce rapport à des résultats incompatibles entre eux.

Les expériences précédentes, répétées avec des tuyaux pris à l'unisson des diapasons *mi*³, *sol*³, *do*⁴, donnent des résultats analogues.

La longueur d'onde simple correspondant à *mi*³ est 531^{mm},5. Un tuyau de cette longueur, surajouté à celui qui est à l'unisson du diapason, fait 12 battements en 5 secondes, ou 2,4 battements par seconde, correspondant à une élévation du ton de 4,8 vibrations simples. Le ton du tuyau, au lieu d'être 640, est 644,8 vibrations. Si l'on donne au tuyau surajouté la longueur 540 millimètres, les battements disparaissent et le son redevient de 640 vibrations.

*Sol*³, $n = 768$, *longueur d'onde simple* 442 *millimètres.*

Avec un tuyau de cette longueur, on a 16 battements en 5 secondes ou 3,2 par seconde. Le tuyau fait 774^{v},4; il n'en fait plus que 768 si le tuyau auxiliaire est de 450 millimètres.

Do^4, *n* = 1024, *longueur d'onde* 332 *millimètres.*

Avec un tuyau de cette longueur on a 18 battements en 5 secondes ou 3,6 par seconde. Le tuyau fait donc 1031,2 vibrations, ramenées à 1024 par un tuyau de 342 millimètres.

Pour les trois tuyaux *do*^{3}, *mi*^{3}, *do*^{4}, l'élévation du ton est 1,007, pour *sol*^{3} 1,010, lorsqu'on ajoute au tuyau une colonne ayant pour longueur la longueur d'onde théorique. Le tuyau qui rétablit le son primitif a une longueur, exprimée en longueurs d'onde, de 1,02, 1,016, 1,018, 1,030 pour les sons *do*^{3}, *mi*^{3}, *sol*^{3}, *do*^{4}.

Pour les trois premiers, le rapport est sensiblement le même.

Je ne connais pas de moyen d'évaluer d'une manière certaine le son de résonnance maximum du tuyau surajouté. Lorsqu'on souffle simplement dans les tuyaux qui ont la longueur d'onde, on peut bien juger qu'ils sont sensiblement à l'unisson des sons correspondants; les sons que l'on obtient ainsi avec les tuyaux plus longs qui rétablissent les sons primitifs paraissent évidemment plus graves que ces sons, et cependant les premiers altèrent le son normal en le forçant à monter, les seconds le laissent tel qu'il est.

On peut, d'après cela, conclure que les phénomènes observés avec les tuyaux cylindriques d'un diamètre uniforme rentrent dans la série des faits observés avec les tuyaux à section rectangulaire, et, jusqu'à un certain point, avec les membranes. Une colonne d'air prise à l'unisson d'un tuyau, et placée à sa suite à une très-petite distance, en fait monter le son, comme le ferait une membrane à l'unisson.

Le son du tuyau n'est pas altéré par le voisinage d'une certaine colonne d'air un peu plus grave que lui, ou par une membrane beaucoup plus grave.

Si la colonne d'air est plus aiguë que le tuyau, le son de

ce dernier se maintient quelque temps plus aigu qu'à l'état normal; mais il arrive un moment où ce son aigu disparaît et fait place à un son plus grave. Il en est de même lorsqu'on place une membrane devant des tuyaux de plus en plus graves, ou bien lorsqu'on fait varier la distance de la membrane à un tuyau un peu plus grave qu'elle.

Enfin il peut se faire que l'embouchure soit tellement disposée qu'elle ne permette pas au son altéré de s'établir, et alors la présence de la membrane ou de la colonne d'air devant l'orifice du tuyau détermine une extinction totale du son.

Voici deux expériences qui se rapportent encore à notre sujet.

On a deux tuyaux en bois : ce sont des tuyaux de section rectangulaire, à embouchure fixe. Ils sont à un demi-ton l'un de l'autre, fa^3 et mi^3. On les place à la suite l'un de l'autre; ils ont même axe et leurs orifices sont à une distance de 1 centimètre; si on les fait résonner successivement, on a deux sons légèrement altérés. Si on les fait parler en même temps, on entend un son unique, tantôt le *fa*, tantôt le *mi*; il suffit de faire varier un peu la pression de l'air qui se rend à chacun des tuyaux pour passer d'un son à l'autre. Le son qui prédomine et qui éteint l'autre correspond toujours à la plus forte pression. Si l'intervalle des deux sons est d'un ton, l'effet ne se produit plus, on entend les deux sons simultanés qui battent ensemble.

On prend pour tuyau sonore une éprouvette à pied, on place sur l'orifice une petite lame métallique, et l'on souffle sur cette lame à l'aide d'un tube aplati. On a ainsi une embouchure de flûte et l'on obtient un son pur et intense. Si alors on place au-dessus de l'éprouvette une seconde éprouvette de même longueur et qui rende exactement le même son, ou un tuyau ouvert pris à l'unisson du son produit, celui-ci s'éteint aussitôt et ne se rétablit que si l'on retire la colonne d'air supérieure. Il semble, d'après

cela, qu'un tuyau fermé aux deux bouts ne peut vibrer si l'embouchure est juste au milieu. Cependant on peut, en modifiant la pression de la soufflerie, faire sortir un son du système des deux colonnes, mais il est peu intense, plus aigu que le son primitif et de mauvaise qualité.

VI. — *Influence de corps solides voisins de l'orifice du tuyau.*

Pour faire rentrer les phénomènes précédents dans une théorie des tuyaux sonores, il faudrait pouvoir appliquer l'analyse mathématique à ce qui se passe dans le voisinage de l'extrémité du tuyau opposée à l'embouchure. On sait qu'il y a là une difficulté qu'ont cherché à tourner les géomètres qui se sont occupés de la théorie des tuyaux sonores.

Si le tuyau est ouvert, les ondes que l'on suppose planes dans son intérieur se transforment peu à peu, au delà de l'orifice, en ondes sphériques, forme qu'elles auront dans l'espace libre, à une grande distance du tuyau.

On sait que Bernoulli, Euler et plus tard Duhamel ont établi comme condition relative à l'orifice que la condensation y est nulle; cette hypothèse s'approche beaucoup de la vérité, mais ne l'atteint pas complétement; car, « si l'on doit exprimer que la densité de l'air est, à l'extrémité du tuyau, égale à celle de l'air extérieur, il ne faut pas entendre par là la densité constante de l'air en repos, mais la densité variable de l'air mis en vibration permanente. » (Helmholtz.)

Poisson avait fondé sa théorie sur l'hypothèse qu'à l'extrémité du tuyau la condensation est proportionnelle à la vitesse. Certaines conséquences de la théorie se trouvant en contradiction avec les faits, cette théorie fut reprise par M. Zamminer et par M. Quet, qui retrouvèrent comme

conséquences de leur analyse les phénomènes généraux bien connus des tuyaux sonores.

Enfin M. Helmholtz a publié une théorie nouvelle des tuyaux sonores, en ne faisant aucune hypothèse particulière sur l'état de l'air à l'extrémité du tuyau [1].

Dans cet important travail, l'auteur admet qu'en un certain point du tuyau on excite des vibrations permanentes qui, pour un son simple, sont de la forme $\cos(2\pi nt + c)$, n étant le nombre des vibrations. Il admet que dans l'intérieur du tuyau, entre l'orifice et le centre d'ébranlement, il y a une section dans laquelle le mouvement ne diffère pas sensiblement de celui d'une onde plane. Le tuyau cylindrique, d'un diamètre quelconque, peut échanger sa forme cylindrique en une autre évasée ou rétrécie, sur une étendue voisine de l'orifice, mais négligeable vis-à-vis de la longueur d'onde; le diamètre de l'orifice est aussi négligeable, par rapport à la même longueur. Le plan de l'orifice est supposé prolongé indéfiniment et rendu solide au delà du tuyau, formant ainsi une paroi solide qui limite l'espace extérieur, de telle sorte que les ondes sonores qui s'échappent de l'orifice et qui se propagent dans cet espace ont, au loin, la forme hémisphérique.

L'existence d'un tel plan peut-elle modifier le mode de vibration de l'air du tuyau? C'est pour répondre à cette question que j'ai entrepris les expériences suivantes.

Un tuyau cylindrique ayant un diamètre de 51 millimètres, à embouchure circulaire, reçoit le vent d'une soufflerie à pression constante. On l'amène à l'unisson d'un diapason monté sur une caisse renforçante, et l'on constate qu'à ce moment les deux corps ne donnent pas de battements. On dispose alors dans le plan de l'orifice une plaque de bois circulaire, percée d'une ouverture dont le

---

(1) *Journal de Crelle*, t. LVII.

diamètre est un peu plus grand que le tuyau et qui, par conséquent, n'en touche pas les parois. Le plan extérieur de la couronne solide qui enveloppe le cylindre se trouve dans le prolongement exact du plan de l'orifice. On entend aussitôt des battements se produire avec le diapason.

Le son du tuyau est abaissé par l'adjonction d'un plan solide qui entoure l'orifice. L'effet se produit déjà lorsqu'on réduit à 4 ou 5 millimètres la largeur de la couronne solide; les battements augmentent avec la largeur de cette couronne, puis leur nombre devient constant lorsque cette largeur a atteint une certaine limite qui, dans mes expériences, ne dépasse pas beaucoup le diamètre du tuyau. Si l'on fait glisser la couronne le long du tuyau, de manière à l'éloigner de l'orifice, le nombre des battements diminue, et l'on aurait ainsi un moyen d'accorder rigoureusement sur un son donné celui d'un tuyau qui serait de très-peu plus élevé que lui.

Lorsque le nombre des battements est assez petit pour pouvoir être compté, on peut, en se servant d'un compteur à secondes, déterminer le nombre des battements que le tuyau produit avec le diapason en un temps donné, dix ou vingt secondes, et en déduire le nombre des battements par seconde, et par suite l'abaissement du son, puisque chaque battement établit une différence de deux vibrations simples.

Ces expériences de mesure sont assez délicates. Pour que les circonstances de l'expérience soient comparables, il faut que rien ne vienne déranger les conditions d'embouchure dans lesquelles se produit le son : les positions relatives de la fente et du biseau doivent rester invariables, la pression de la soufflerie ne doit pas changer; elle a une énorme influence sur le nombre des battements observés. C'est pour ces expériences qu'il est nécessaire d'étudier la soufflerie, afin de se placer dans des circonstances identiques; même avec l'excellent appareil de M. Cavaillié, j'ai dû prendre bien des précautions et multiplier le nombre

des mesures pour arriver à des résultats comparables entre eux. Je citerai celles de mes expériences qui m'inspirent le plus de confiance.

Les disques qui m'ont servi étaient en bois mince. Je les désigne par un numéro d'ordre au-dessous duquel j'inscris les largeurs des couronnes qui entourent le tuyau. Je donne aussi les nombres bruts de battements observés pendant dix secondes.

	Nos				
	1	2	3	4	5
D....	70mm	46mm	34mm	23mm	12mm

Diapason do³ de 512 vibrations simples.

								Moyenne.
Nos 1.....	19	18						18,5
2.....	18	20	18	18	21			19
3.....	15	15	10	10	13	12	13	12,5
4.....	14	7	16	12	6	10	7	10,2
5.....	5	10	8	5	12			8

Diapason mi³.

			Moyenne.
Nos 1 et 2.......	26	27,5	26,7
3...........	18	19,5	18,7
4...........	13	12	12,5
5...........	10	11	10,5

Diapason sol³.

Nos 1 et 2.......	28	29,3	28,6
3...........	21	22,8	21,9
4...........	12	15	13,5
5...........	10	15	12,5

Diapason do⁴.

Nos 1 et 2.......	40	40	40
3...........	25	24,5	24,75
4...........	22	22	22
5...........	17	16	16,5

On voit que, pour la même couronne, l'abaissement du ton ou le nombre des battements augmente avec le nombre des vibrations.

Si l'on divise chacun des nombres de battements obtenus par le nombre relatif des vibrations 1, $\frac{5}{4}$, $\frac{3}{2}$, 2, on obtient

Nos	*Do*³.	*Mi*³.	*Sol*³.	*Do*⁴.
1........	18,5	21,3	19	20
3........	12,55	14,9	14,6	12,37
5........	10,2	10	9	11
7........	8,0	8,1	8,3	8,2

On peut admettre que l'abaissement du ton est pour chaque disque proportionnel au nombre des vibrations. Les différences que l'on peut remarquer dans les nombres inscrits dans le tableau précédent s'expliquent, je crois, par la difficulté de certaines de ces expériences; elles se trouveraient amoindries si, divisant ces nombres par 5, on eût fait le calcul sur le nombre de battements correspondant à une seconde. J'ai préféré opérer sur les nombres bruts fournis par l'expérience, pour mieux mettre en évidence le degré de précision que ces mesures comportent.

Si nous comparons les nombres obtenus avec un son d'une hauteur déterminée, *do*³ par exemple, et les disques 2, 3, 4, 5, on trouve que pour les trois premiers l'abaissement est sensiblement proportionnel à la largeur de la couronne. On a, en divisant le nombre des battements par cette largeur, les quotients

	Nos			
	2	3	4	5
*Do*³.......	0,41	0,37	0,44	0,66
*Mi*³.......	0,58	0,55	0,54	0,87
*Sol*³.......	0,62	0,64	0,58	1,04
*Do*⁴.......	0,87	0,73	0,95	1,30

La couronne 5, dont la largeur est de 12 millimètres,

se trouve complétement en dehors de la loi annoncée, qui, du reste, ne doit être considérée que comme une première approximation de la loi véritable; cet énoncé ne convenant pas, comme on le voit, aux couronnes d'une très-petite largeur et ne s'appliquant pas davantage à celles qui sont très-grandes, puisque pour celles-là, à partir d'une certaine limite, l'abaissement semble constant, quelle que soit la largeur du disque.

On a cherché ensuite quelle pouvait être l'influence du diamètre du tuyau.

On a pris deux tuyaux en zinc : l'un ayant pour diamètre 33 millimètres et l'autre 19 millimètres, tous deux à embouchure circulaire et rendant tous deux le son *sol*[3].

Avec le tuyau de 33 millimètres, on a employé des disques dont la largeur de la couronne était :

1	2	3	4	5
81mm	57mm	33mm	10mm	6mm

Parmi un grand nombre d'expériences, je citerai seulement les résultats suivants, en donnant la moyenne générale :

Nos						Moyenne.
1.........	12	13	12	»	»	13
2.........	14	12,5	14	12,5	»	13,2
3.........	16	12	12	11	»	12
4.........	5,5	6	6,5	»	»	6
5.........	2,5	3	5,6	7	5,6	4,5

A égalité de largeur, la couronne abaisse moins fortement le ton du tuyau de 33 millimètres que celui du tuyau de 51 millimètres rendant le son *sol*[3].

Avec le tuyau de 19 millimètres et les disques ayant pour largeur

1	2	3	4
40mm	25mm	17mm	6mm

on trouve pour le nombre de battements en dix secondes :

Nos				Moyenne.
1.........	8	»	»	8
2.........	6	7,9	8	7
3.........	4	6	»	5
4.........	7	»	»	7

Pour des largeurs égales des couronnes, l'effet est encore moindre avec ce tuyau qu'avec les deux premiers. L'effet maximum est atteint avec une couronne dont la largeur est comprise entre 17 et 28 millimètres pour le tuyau de 19 millimètres; avec un disque de 33 millimètres pour le tuyau de 33 millimètres; avec un disque de 46 millimètres pour le tuyau de 51 millimètres de diamètre, c'est-à-dire lorsque la largeur est à peu près égale au diamètre du tuyau.

Une expérience faite avec un grand disque qui avait 29 centimètres de diamètre total a donné pour le nombre de battements en dix secondes les nombres 28, 14, 10,5, répondant aux diamètres 51, 33, 19 millimètres. Le rapport de ces nombres est 0,54, 0,43, 0,55.

Les abaissements, dans le cas de très-grands disques, semblent donc proportionnels aux diamètres des tuyaux. D'après cela ils doivent être négligeables si le diamètre est extrêmement petit; c'est le cas dans lequel M. Helmholtz s'est placé pour établir sa théorie. Il suppose que le diamètre du tuyau est négligeable vis-à-vis de la longueur d'onde. Dans les expériences précédentes relatives à *sol*[3], la longueur d'onde, en la prenant complète, comme on le fait dans les théories mathématiques, est 884 millimètres. Nos expériences montrent que, lorsque le rapport du diamètre à cette longueur est $\frac{1}{17}$, le plan indéfini solide qui entoure le tuyau fait baisser le son de 5,6 vibrations simples par seconde ou $\frac{1}{139}$ du nombre de vibrations du son normal; s'il est $\frac{1}{28}$, l'abaissement est de 2,8 vibra-

tions ou $\frac{1}{278}$ du nombre de vibrations; s'il est $\frac{1}{46}$, l'abaissement descend à 1,6 ou 2 vibrations ou $\frac{1}{430}$ à $\frac{1}{384}$ du nombre de vibrations. Il faudrait donc prendre des tuyaux beaucoup plus étroits que ceux dont nous nous sommes servi pour que l'abaissement fût insensible; mais on voit aussi qu'avec nos tuyaux cet abaissement est négligeable, car il reste toujours moindre que les changements de ton que l'on peut obtenir en faisant varier la pression de la soufflerie et les positions relatives de la fente et du biseau; de telle sorte qu'il est toujours possible, en faisant varier les conditions d'embouchure d'une expérience à l'autre, de faire rendre à un tuyau exactement le même son, et lorsqu'il vibre seul et lorsqu'il est entouré par un plan solide indéfini. Ainsi, dans la pratique, nos expériences ont peu d'importance; mais il me semble qu'il n'en est plus de même au point de vue théorique; elles mettent en évidence un fait important : c'est que, pour avoir une théorie complète du mouvement de l'air dans les tuyaux sonores, il ne suffit pas de considérer seulement le mouvement des molécules d'air dans l'intérieur du tuyau, comme on le faisait dans les premières théories, ni même de joindre à l'expression de ce mouvement celle du mouvement de l'air dans les régions de l'espace très-éloignées du tuyau, comme l'a fait M. Helmholtz. Il faudrait pouvoir étudier par l'analyse le mouvement de l'air dans le voisinage de l'ouverture du tuyau, puisque tout ce qui change le mode de propagation des ondes dans l'espace extérieur influe sur le mouvement vibratoire de la colonne d'air intérieure et en altère pour le moins la période. Ces expériences montrent bien que la condition posée si souvent pour l'extrémité ouverte, c'est-à-dire que la condensation y est nulle, n'est pas suffisante; elle ne permet pas d'exprimer l'espèce de réaction que l'espace extérieur exerce sur la colonne sonore intérieure et la modification qui en résulte dans le mouvement vibratoire général.

Tout ce qui gêne la libre propagation des ondes extérieures altère par là même le son du tuyau : la présence d'une membrane vibrante ou d'une colonne d'air placée à quelques centimètres de l'orifice, parfois à 1 décimètre, la présence d'un plan solide entourant le tuyau, l'existence d'un pareil plan solide situé en avant du tuyau ; cette dernière influence était connue depuis longtemps. J'ai fait quelques expériences à ce sujet dans le but de comparer l'action d'un corps solide à celui d'une membrane et de montrer les différences qui existent entre ces obstacles de nature si différente.

Comme on devait s'y attendre, un plan solide que l'on approche du tuyau en fait toujours baisser le ton. L'abaissement croît à mesure que l'on rapproche la planchette de l'orifice et tend vers une limite qui ne semble pas être l'octave grave du tuyau ouvert, mais paraît beaucoup plus rapprochée du ton primitif du tuyau.

A égalité de distance, l'abaissement croît avec le diamètre du disque obturateur. Pour produire un abaissement constant en employant des disques de diamètre divers, il faut les placer à des distances qui croissent avec ces diamètres ; ainsi un tuyau de 51 millimètres de diamètre faisant 30 battements en dix secondes avec le diapason *do*[3] est ramené à l'unisson de celui-ci par des disques de

51 mm	placés aux distances	4,5 mm
62	»	7
70	»	8
107	»	9
196	»	12

Si l'on construit avec ces nombres une courbe ayant les diamètres pour abscisses, les distances pour ordonnées, on a une courbe régulière, concave vers la ligne des abscisses et tendant à être asymptotique à une parallèle à cette ligne.

Le disque de 196 millimètres placé à diverses distances du même tuyau, plus aigu que le diapason et faisant 30 battements avec lui, donne

Distances.	Battements en dix secondes.	Abaissement évalué en battements.
mm		
70	+ 30	0
60	+ 28	2
50	+ 26	4
40	+ 24,5	5,5
30	+ 22	8
20	+ 14	16
15	+ 5,5	24,5
10	— 13	43
6	— 40	70
3	— 70	100
0	environ une tierce mineure.	

Les signes — indiquent que pour de petites distances le tuyau est devenu plus grave que le diapason. La courbe qui a pour abscisses les distances et pour ordonnées les abaissements est régulière, convexe du côté des axes et a l'allure générale d'une branche d'hyperbole, mais ce n'en est pas une.

Si l'on place en avant du tuyau une plaque de bois mince circulaire, percée d'une ouverture de même diamètre (51 millimètres) que le tuyau, de telle sorte que l'ouverture soit vis-à-vis de l'orifice, on observe encore un abaissement du son, beaucoup moindre, il est vrai, que celui qui est produit, à la même distance, par un disque plein de 51 millimètres. Si l'on ferme l'ouverture du disque percé avec ce disque plein, on obtient un nouveau disque plein de 102 millimètres de diamètre, et l'on peut comparer l'effet qu'il produit à la somme des effets du disque de 51 millimètres et de la couronne qui le composent.

On opère toujours avec un tuyau *do*^{3}.

Distance des disques à l'orifice.	Disque plein.	Couronne.	Somme des deux effets.	Disque plein de 102^{mm}.
5^{mm}	32,7 en 10^s	4	36,7	38,7
10	18	6	24,0	24,0
20	8	4	12,0	12,7
30	2	2	4,0	6,0
40	1,8	1,5	3,3	4,5
50	1,3	0,7	2,0	3,3

On voit que le disque plein produit un abaissement plus grand que la somme des effets individuels des deux éléments qui le forment, le disque central et la couronne.

Enfin, si l'on entoure le tuyau d'une couronne plane formant un disque de 20 centimètres de diamètre, et si l'on en approche un disque plein de même diamètre parallèle, on produira un abaissement plus grand que celui qui serait dû à la présence de la couronne ou à celle du disque isolé.

L'abaissement du ton croît à mesure que les disques se rapprochent; et en appelant d leur distance, n et n' le son primitif du tuyau et le son altéré, on représente assez bien les expériences faites avec ces disques et le tuyau do^3 par la formule empirique

$$(d - 4,6) = 1,7 \cot 2\pi\left(\frac{n'}{n} - 1\right),$$

comme le montre le tableau suivant :

Distances des deux disques.	n' observé.	n' calculé.
70^{mm}	510	509,8
40	508,4	508,2
30	506,6	506,6
20	501,8	503,2
15	498,2	499,2
10	489,4	488,4

La formule donnerait, pour $d = 0$, $\frac{n'}{n} = 1,44$; or, en mettant les deux disques en contact intime sans que cependant le tuyau soit hermétiquement bouché, on trouve pour $\frac{n'}{n}$ des nombres variant de 1,40 à 1,47.

Cette formule empirique ne convient plus si l'on remplace les grands disques de 20 centimètres par des disques beaucoup plus petits.

Nous avons déjà signalé les difficultés qui ont arrêté les grands géomètres qui se sont occupés de la théorie des tuyaux sonores lorsqu'il s'est agi d'exprimer le mouvement des couches d'air qui avoisinent l'orifice libre d'un tuyau ouvert. Or c'est à ce mouvement que se rapportent la plupart des expériences relatées dans ce travail. Ne pouvant espérer surmonter ces mêmes difficultés, nous nous sommes borné à observer avec le plus de soin possible les faits que l'expérience nous révélait, afin que notre travail pût servir quelque jour au perfectionnement de la théorie des tuyaux sonores.

Résumé.

1° On désaccorde une masse d'air et on lui fait rendre un son plus aigu que le son qui lui est propre si l'on approche de son orifice : 1° une membrane élastique, 2° une seconde masse d'air, qui, prises isolément, rendraient le même son qu'elle.

2° Le même effet se produit, mais avec une intensité décroissante, si la membrane ou la colonne d'air surajoutée est plus aiguë que la colonne d'air vibrante.

3° On désaccorde une membrane et on lui fait rendre un son plus grave que le son propre en en approchant un corps solide.

4° Pour qu'une lame d'air limitée d'un côté par une

membrane, de l'autre par un plan parallèle, solide, libre sur son pourtour, renforce un son donné, il faut que son épaisseur soit proportionnelle à sa longueur; cette épaisseur dépend du reste du rapport qui existe entre le son propre de la membrane et le son donné, et aussi de la nature et des dimensions de la membrane.

5° On peut, avec des tuyaux sonores, à embouchure de flûte, reproduire les principaux phénomènes que l'on obtient avec les flammes chantantes.

6° Le son d'un tuyau s'abaisse lorsqu'on approche de son orifice ouvert un corps solide. L'abaissement se produit encore lorsque le tuyau est au centre d'un plan solide qui s'étend indéfiniment autour du tuyau. L'abaissement du ton est proportionnel au nombre des vibrations primitives du tuyau; il est, dans de certaines limites, à peu près proportionnel à la largeur de la couronne solide qui entoure le tuyau; il est constant, au contraire, à partir d'une certaine largeur, et alors proportionnel au diamètre du tuyau.

DU CONCOURS DES ROCHES VOLCANIQUES A LA FORMATION ET A LA FERTILITÉ DE LA TERRE VÉGÉTALE;

PAR M. BOUSSINGAULT.

On a vu, dans le Mémoire que j'ai publié sur les eaux acides des volcans des Cordillères ([1]), que les cratères

---

([1]) M. J.-W. Mallet, professeur de Chimie à l'Université de Virginie, me communique une observation intéressante sur des eaux acides surgissant au Texas, près de la rivière Nechees, dans des conditions différentes de celles que j'ai signalées. Ces eaux renferment de l'acide sulfurique libre : $5^{gr},29$ par litre.

L'eau est rassemblée dans un petit étang, le *Saour Lake;* il s'en dégage continuellement du gaz sulfhydrique, du gaz des marais, de l'acide carbonique. La terre environnante est imprégnée de soufre, de pétrole. A

émettent deux éléments essentiels à la constitution des êtres organisés : le carbone et le soufre. Maintenant, je me propose d'établir que les trachytes, les laves, les scories, renferment, comme toutes les roches cristallines, des substances minérales sans lesquelles les plantes ne pourraient exister. Ces roches, ces produits volcaniques ont fourni et fournissent encore les matériaux de la terre végétale, et, pour faire comprendre leur intervention dans la formation du sol, il ne sera pas sans utilité d'exposer rapidement quelques notions empruntées à une leçon de Géologie agricole que j'ai faite au Conservatoire des Arts et Métiers.

La partie solide de notre planète n'a pas partout le même aspect à sa superficie. En parcourant une contrée montagneuse, on manque rarement d'observer une différence notable dans la nature, dans la position relative des roches qui la constituent; et l'on acquiert bientôt cette conviction, que ces masses ont été formées et placées dans leurs situations actuelles à des époques distinctes.

En examinant attentivement les inégalités, les anfractuosités qui rident la surface de la terre, on ne tarde pas à reconnaître que les pics les plus élevés, que l'axe des chaînes de montagnes résultent de l'agglomération, du mélange de plusieurs espèces minérales. Ce sont des roches cristallisées souvent recouvertes jusqu'à une certaine hauteur, ou même cachées entièrement par d'autres roches, dont les éléments fragmentaires témoignent qu'elles proviennent de la désagrégation des terrains qui les sup-

50 milles plus à l'est, l'eau n'est plus acide, quoique des gaz combustibles, du pétrole apparaissent à la surface. Un sondage poussé à 450 pieds a atteint une couche de soufre natif de 100 pieds de puissance. On assure, dit M. Mallet, sur l'autorité d'officiers de la Confédération ayant servi dans l'ouest du Mississipi, que durant le blocus des ports des États du Sud les piles galvaniques des bureaux télégraphiques du Texas et de la Louisiane fonctionnaient avec de l'eau du lac acide.

portent. La stratification de ces roches superposées, la configuration de leurs moindres particules, les vestiges de végétaux, de coquilles que l'on y rencontre attestent que leur dépôt a eu lieu successivement et au sein des eaux.

L'apparition des roches cristallines date probablement de la consolidation de l'écorce du globe : des matières mêlées intimement à une température capable d'en déterminer la fusion ou le ramollissement se sont combinées, suivant les lois de l'affinité, pour former des espèces minérales, ainsi qu'il arrive lorsque les laitiers, les scories de nos usines passent des états liquides ou visqueux à l'état solide. Les circonstances sous lesquelles le refroidissement s'est accompli ont sans doute occasionné les différences que l'on remarque dans la composition et la distribution des minéraux constituants : ainsi le granite, le gneiss, bien que d'une structure fort distincte, résultent l'un et l'autre d'un assemblage de feldspath, de mica, de quartz. Dans la syénite, le quartz manque généralement, le mica est remplacé par de l'amphibole, par le talc dans la protogyne. La pegmatite est une réunion de feldspath et de quartz; c'est un granite sans mica. Dans les trachytes, le pyroxène est substitué à l'amphibole des roches syénitiques. Le calcaire en relation avec les granites, les gneiss est grenu, saccharoïde; par l'adjonction de la magnésie, il passe à la dolomie.

Les terrains de sédiments ne varient pas moins dans leur composition. Les causes qui ont désagrégé les roches cristallines ont détruit ou éliminé un ou plusieurs de leurs éléments. Les grès sont presque uniquement formés de grains de quartz mêlés à des lamelles de mica, plus rarement à des fragments de feldspaths. Dans les assises les plus anciennes, comme les schistes argileux, les grauwacks, les espèces minérales originaires des roches sous-adjacentes se retrouvent plus au complet, moins altérées. Le calcaire de ces périodes géologiques est compact : il devient poreux,

friable dans les dépôts les plus récents, à moins qu'il n'ait été modifié par des effets de métamorphisme.

Les sédiments ont été nécessairement déposés en bancs horizontaux : souvent encore c'est leur situation dans les plaines ; mais, en approchant des montagnes, on les voit se redresser, quelquefois même ils sont en couches verticales. Ces changements de position sont la conséquence de la tuméfaction, du soulèvement des masses sur lesquelles reposent les terrains arénacés ou calcaires.

Les géologues divisent les terrains sédimentaires en plusieurs groupes : le plus ancien comprend la grauwack ; le plus récent, l'alluvion placée au-dessus de la formation supercrétacée. Les fossiles disséminés dans les calcaires, dans les grès, prouvent qu'à l'époque où les strates se sont déposées il existait déjà des plantes et des animaux.

C'est en étudiant les redressements de couches appartenant aux divers groupes de la série sédimentaire qu'Élie de Beaumont a établi l'âge relatif des principaux systèmes de montagnes. Ainsi une chaîne qui a relevé le terrain crétacé a évidemment surgi lorsque la craie était déposée ; elle est par conséquent moins ancienne qu'une autre chaîne sur laquelle sont assises horizontalement des couches de craie. Les systèmes de montagnes atteignant les plus grandes hauteurs semblent avoir apparu durant les dernières révolutions du globe. Le mont Blanc a redressé le terrain supercrétacé ; les Andes, l'alluvion ancienne. Ainsi la grande chaîne américaine, où se trouvent de nombreux volcans en activité et des pics de trachytes d'une altitude considérable (1), serait plus moderne que les Alpes occidentales.

---

(1)

	Altitude.
Aconcagua (Chili).................	6834 m
Sorata (Bolivie)...........	6487
Sohama (Pérou)..	6812
Chimborazo (Équateur)............	6530

La constitution des couches sédimentaires montre que les roches cristallines, les roches ignées se désagrégent en galets, en gravier, en sable, en argile. Cet état fragmentaire a nécessairement précédé la consolidation des couches stratifiées; au reste la destruction des roches s'opère encore sous nos yeux par les actions combinées de l'eau et de l'atmosphère; l'eau s'insinue dans les rochers et, si elle vient à être congelée, elle écarte en se dilatant les molécules minérales. Le granite le plus tenace ne résiste pas à l'effet de cette expansion.

Les bancs d'argile intercalés dans une montagne sont aussi une cause de destruction. La catastrophe du Ruffiberg, près du Righi, en Suisse, en est une preuve. Des couches fragmentaires plongeant sous un angle de 45 degrés, ayant perdu leur support argileux entraîné par les eaux, glissèrent dans la vallée. L'éboulement eut lieu le 2 septembre 1806. Les villages de Goldau, de Busingen furent écrasés : rien n'est aussi commun qu'un talus de détritus amoncelés au pied d'un escarpement; mais une avalanche de pierres n'est signalée qu'autant qu'il en résulte une calamité.

Si le déplacement, le glissement de bancs de sédiments s'expliquent par l'instabilité de couches argileuses qui en sont le soubassement, il n'en est plus ainsi des éboulements subits dans les terrains non stratifiés. La désagrégation instantanée de roches inaltérées, qu'on ne saurait attribuer aux effets de la gelée, à des ébranlements du sol, est fréquente dans les Andes.

La petite vallée de la Vega, dans la province du Cauca, est creusée dans une syénite porphyrique. Elle est dominée à l'ouest par Riosucio de Engurumà, à l'est par le pic de Tacon. Ces deux stations sont séparées par le torrent de Supia. Au bas du Tacon quelques familles indiennes cultivaient du maïs et de la canne à sucre. Un jour du mois de novembre 1819, à 7 heures du matin, on vit de

Riosucio le Tacon s'écrouler en ensevelissant sous ses débris les malheureux cultivateurs. A la base de l'escarpement, des blocs de syénite porphyrique, entassés sur une hauteur de 20 à 30 mètres, formaient comme une coulée qui s'étendit jusqu'à 2 kilomètres de distance. Sept ans après l'événement, je trouvai l'éboulement recouvert d'une jeune et vigoureuse forêt de Mimosas.

Un fait de désagrégation spontanée, aussi bien caractérisé que celui de Tacon, me fut signalé dans mon voyage de Popayan à Pasto. Je descendais de Muechisa dans la vallée du Guaytara; parvenu à un point d'où l'on embrassait le cours de la rivière sur une grande étendue, mon guide me fit remarquer sur la rive gauche une énorme protubérance de roches, puis il ajouta : « Là était l'hacienda del Arguello. De l'endroit où nous sommes je vis accourir sur la plage et comme affolés les habitants de la ferme fuyant devant un torrent de pierres; on distinguait les maîtres, les esclaves; je les vis s'agenouiller, lever les bras vers le ciel, puis disparaître sous les décombres, où ils sont encore (1). »

La syénite porphyrique du Guaytara est à pâte feldspathique, traversée dans tous les sens par de larges et profondes fissures.

Une autre cause puissante de destruction provient d'actions chimiques déterminées par des influences météorologiques. Le feldspath, l'amphibole, le mica, le pyroxène sont alors profondément altérés. L'orthose, l'oligoclase du granite perdent leur éclat, deviennent terreux, friables en se transformant en une argile, le kaolin. Le protoxyde de fer des silicates atteint le maximum d'oxydation. L'oxygène, l'acide carbonique de l'atmosphère, l'eau sont les agents principaux de ces modifications qui se propagent quelquefois très-avant dans les roches, ainsi qu'on le voit

(1) C'était en 1813. La famille blanche et les nègres formaient un personnel de 80 personnes.

dans les carrières de terre à porcelaine, ainsi que j'ai pu le reconnaître dans une syénite porphyrique où l'on exploitait un filon aurifère. Dans la mine de Cucurusapé, j'ai suivi l'altération du feldspath à plus de 100 mètres au-dessous du jour. Au milieu de la roche altérée, le mineur traversait çà et là des parties échappées à la décomposition. Les monuments nous révèlent de ces granites, de ces syénites inaltérables : tel est l'obélisque de Saint-Jean de Latran, à Rome, taillé à Syène, 1300 ans avant l'ère chrétienne ; tel est encore l'obélisque de la place de Saint-Pierre, consacré au Soleil par un fils de Sésostris, il y a plus de 3000 ans.

L'inégalité de résistance à l'altération occasionne dans le granite ces dépressions, ces cavités, que la légende attribue à l'empreinte du pas d'un cheval gigantesque, ou ces monolithes terminés en pivot à leur base, nommés *pierres branlantes,* parce que le moindre effort les fait osciller. Il est rare de ne pas rencontrer sur un plateau granitique des blocs isolés, dispersés, offrant parfois les assemblages les plus fantastiques.

Les calcaires saccharoïdes résistent mieux que les granites aux agents atmosphériques; mais leur peu de dureté fait qu'ils cèdent aisément aux actions mécaniques, aux frottements.

Les modifications éprouvées par les minéraux constitutifs des roches ne proviennent pas d'un changement dans l'état moléculaire; leur nature est complétement transformée, quelques-uns de leurs éléments sont exclus; les feldspaths, par exemple, perdent leur alcali.

Ebelmen, dans un Mémoire d'une haute portée, a montré que l'acide carbonique est l'agent de l'atmosphère le plus actif de la destruction des silicates. La potasse, la soude, la chaux, la magnésie constituent des carbonates; la silice devient libre; sa solubilité explique sa disparition. Les carbonates formés sont ou dissous ou entraînés; à

mesure que le silicate s'altère, il se rapproche de plus en plus de l'argile qui, en s'unissant à l'eau, devient plastique et absolument insoluble : aussi, après la décomposition du feldspath, du mica, de l'amphibole, du pyroxène, l'alumine de ces minéraux reste à l'état d'argile. C'est un jalon, un point de repère indiquant la nature des principes éliminés.

En partant de la composition du kaolin donnée par Berthier, en supposant qu'il dérive du feldspath orthose pur, c'est-à-dire d'un silicate d'alumine et de potasse, dans lequel l'oxygène de la silice est trois fois l'oxygène des bases, on aurait :

	Kaolin.	Orthose.
Silice........	46,8	64,6
Alumine.....	37,3	18,5
Potasse......	2,5	16,9
Eau.........	13.4	0,0
	100,0	100,0

Admettant avec Ebelmen que l'alumine du kaolin représente toute l'alumine du feldspath avant la modification, on peut, en prenant une quantité de kaolin renfermant la proportion d'alumine particulière à l'orthose, trouver les éléments perdus ou acquis pendant la décomposition :

	Alumine.	Silice.	Potasse.	Eau.
Orthose.......	18,5	64,6	16,9	0,0
Kaolin	18,5	23,2	1,2	6,7
Différences..	0,0	— 41,4	— 15,7	+ 6,7

En passant au kaolin, 100 parties d'orthose ont abandonné 41,4 de silice, 15,7 de potasse, et il y a eu acquisition de 6,7 d'eau.

En comparant la composition d'une roche volcanique, le basalte, avant et après l'altération, on arrive à une conclusion analogue; de plus, on trouve que la silice disparaît, alors même qu'il n'y a que fort peu d'alcali expulsé.

Le basalte, objet de la comparaison, venait de Crouzet

(Haute-Loire); c'est une roche compacte, noire, d'une grande ténacité; on y distingue des grains verts de péridot, des lamelles de labrador, silicate d'alumine et de chaux. Décomposé, ce basalte est terreux, friable, d'un blanc jaunâtre.

Les analyses d'Ebelmen ont donné :

	Basalte altéré.		Basalte non altéré.
Silice	36,7		46,1
Alumine	30,5		13,2
Chaux	8,9		7,3
Magnésie	0,6		7,0
Potasse	0,7		1,8
Soude	1,0		2,7
Acide de fer Fe^2O^3	4,3	FeO	16,6
Eau	16,4		4,9
	99,1		99,6

	Alumine.	Silice.	Chaux.	Magnésie.	Potasse.	Soude.	Oxyde de fer.	Eau.
Basalte	13,2	46,1	7,3	7,0	1,8	2,7	16,6	4,9
Basalte altéré	13,2	15,8	4,0	0,3	0,3	0,4	1,8	7,1
Différences	0,0	−30,3	−3,3	−6,7	−1,5	−2,3	−14,8	+2,2

Il y a eu fixation d'eau; tous les éléments, sauf l'alumine, ont été éliminés en fortes proportions. La disparition presque complète de la magnésie est une preuve de la destruction du péridot.

Dans le basalte altéré, le fer reste à l'état de sesquioxyde; la suroxydation semble avoir précédé l'entraînement du métal. La roche modifiée, ainsi que le kaolin, retient un peu d'alcali. C'est là un fait à l'appui de l'opinion qui considère les argiles comme étant le résidu de la décomposition des silicates. En effet, les argiles de toutes les époques géologiques renferment des traces de potasse ou de soude.

Tous les dépôts arénacés, calcaires, magnésiens, argileux, accumulés à la surface du globe, proviennent de la désagrégation des roches cristallines et de la décomposition

des espèces minérales dont elles sont formées. La désagrégation continue dans les roches stratifiées. Il en résulte ces terrains meubles placés sur les pentes peu inclinées, ou dans les plaines.

L'eau porte au loin les roches désagrégées ; elle les dépose en galets, en gravier, en sable, en limon suivant la rapidité de son mouvement et la longueur de son parcours. Ainsi, dans les Alpes-Maritimes, des blocs des plus fortes dimensions arrivent jusqu'à la mer. Un fleuve, lorsque son cours se ralentit, n'entraîne plus vers son embouchure que les particules les plus ténues : c'est ce qui arrive, pour citer un exemple, aux bouches de l'Elbe où, pendant le calme qui précède chaque marée montante, les matières limoneuses sont précipitées en un sédiment que les vagues rejettent ensuite sur la plage. Par suite de ces rejets successifs, le rivage s'élève assez pour rester à sec dans les marées moyennes. Ces alluvions d'une étonnante fertilité sont la base des *polders*, dont l'agriculture hollandaise tire un si grand parti. Dans les hautes marées, ou pendant les tempêtes, les polders seraient submergés, si l'industrie n'eût créé des dunes artificielles, des digues pour opposer un obstacle aux invasions de l'Océan.

La masse des matières terreuses charriées par les fleuves est considérable ; on peut s'en former une idée par l'épaisseur et l'étendue du limon déposé annuellement dans les deltas du Nil, du Gange, du Mississipi, etc.

Les graviers, les sables, les limons sont certainement la base du sol où les végétaux se développent ; quelles qu'en soient la constitution chimique, les propriétés physiques, la terre végétale dérive toujours directement, ou indirectement des roches cristallines, des roches ignées : directement quand elle vient du granite, du gneiss, du micaschiste, des syénites, des trachytes, des basaltes, des laves ; indirectement si ses éléments ont appartenu aux grès, aux calcaires, aux argiles des terrains stratifiés, car les dépôts

sédimentaires procèdent tous des roches cristallines, de la désagrégation du quartz, de la décomposition des silicates. Les particules de la grauwack, comme les particules des terrains supercrétacés, ont été du gravier, du sable, du limon avant d'être consolidées; elles se trouvaient, en un mot, à l'état où est encore aujourd'hui le dépôt de la dernière révolution géologique, l'alluvion ancienne.

Selon Élie de Beaumont, la terre végétale a commencé à se déposer depuis très-longtemps à la surface du globe. Desséchée, elle est quelquefois assez ténue pour être transportée par le vent à d'énormes distances; toujours elle peut être entraînée par les pluies, charriée par les fleuves: l'air, l'eau sont donc des véhicules qui tendent constamment à la déplacer.

Cette poussière des roches désagrégées devient dans certaines circonstances un important phénomène. Accumulée sur de grandes étendues, elle forme les déserts de la Lybie, les *pampas* de l'Amérique méridionale où, en raison de son extrême ténuité, elle s'agite, se meut à la manière des flots, en produisant des vagues qui ensevelissent des caravanes, des villages. En Égypte, la poussière apportée du désert recouvre des terrains que l'on cultivait encore sous la domination des Turcs. Le vent de l'intérieur de l'Afrique saupoudre de sable des navires à 1000 kilomètres des côtes.

La poussière étalée à la surface du globe ne se déplace qu'autant qu'elle est dénudée. Il n'en est plus ainsi quand elle a été envahie par la végétation, quand elle est recouverte de gazon ; la terre est alors solidement fixée, et il est facile de prouver qu'elle forme une couche extrêmement ancienne, dont l'épaisseur, ou plutôt dont le niveau supérieur n'a pas varié depuis les temps historiques les plus reculés.

A l'appui de cette assertion, Élie de Beaumont rappelle ces monuments druidiques, les *pierres levées* (*men-hir*

et *dol-men*), blocs de rochers allongés, implantés verticalement dans le sol. Leur érection est certainement antérieure à l'invasion des Gaules par César; cependant leur base est toujours enfoncée dans la terre végétale tout juste ce qu'il faut pour que le *men-hir* se tienne debout. Dans les *dol-men,* assemblage de pierres représentant l'encadredrement d'une porte, la pièce horizontale inférieure, le seuil, est encore de niveau avec la surface du gazon; il serait évidemment enterré si la terre eût augmenté d'épaisseur; dans le cas contraire il y aurait eu un déchaussement. Rien de semblable n'a eu lieu. Une autre preuve tout aussi certaine de la fixité, de la solidité de la terre végétale garnie de plantes vivaces, est prise dans les travaux agricoles. On connaît en Espagne des champs abandonnés depuis des siècles et qui sont couverts de gazon; les sillons autrefois tracés par la charrue sont encore dans un parfait état de conservation. Une conséquence qu'il est permis de tirer de ces faits, c'est que l'engazonnement suffit amplement pour retenir la terre sur les pentes abruptes, et que, pour lui donner de la stabilité, il n'est pas nécessaire d'avoir recours au reboisement; l'herbe, d'ailleurs, vient là où les conditions météorologiques ne permettent pas la croissance des arbres.

Un sol, une alluvion, pour peu qu'il y ait de l'humidité, est fertile à différents degrés. C'est que d'un côté il s'y trouve, à cause de son origine, des substances minérales qu'on retrouve dans l'organisme des plantes, et que, de l'autre, l'atmosphère, les eaux pluviales, lui apportent des composés azotés assimilables.

Les substances minérales sont précisément celles que contiennent les roches cristallines, les roches volcaniques. En jetant un coup d'œil sur la composition des principaux minéraux, on y reconnaîtra les mêmes bases alcalines et terreuses, les mêmes acides, que l'on rencontre dans les cendres des végétaux.

Composition des principales espèces minérales entrant dans la composition des roches cristallines.

	Silice.	Alumine.	Chaux.	Magnésie.	Potasse.	Soude.	Oxyde de fer.	Oxyde de manganèse	Eau.	Densité.
Feldspaths – Orthose (1)	66,8	17,5	1,3	"	12,0	"	0,8	"	"	2,55
Feldspaths – Id. (2)	65,8	18,0	"	"	14,1	1,4	"	"	"	
Feldspaths – Id. (3)	65,2	18,3	"	"	14,7	1,5	0,3	"	"	
Feldspaths – Albite	68,7	19,9	"	"	"	9,1	0,3	"	"	2,63
Feldspaths – Oligoclase	64,2	23,3	8,8	0,4	"	8,8	2,4	"	"	2,70
Feldspaths – Anorthite	44,5	34,5	15,7	5,3	"	"	0,7	"	"	"
Mica à 1 axe	42,0	16,1	"	26,0	7,6	"	4,9	"	"	2,92
Id. à 2 axes	48,5	33,9	"	"	11,3	"	"	1,3	3,0	
Amphibole (4)	45,7	12,2	13,8	18,8	"	"	7,3	0,2	1,5	"
Pyroxène	54,9	0,2	23,6	16,5	"	"	1,8	2,0	"	"
Péridot (5)	44,4	0,2	"	49,2	"	"	9,7	0,1	"	"
Talc (6)	58,2	"	"	33,2	"	"	4,6	"	"	"

(1) De Lemnitz.
(2) De Ténériffe.
(3) De Carlsbad.
(4) De Pargas.
(5) Du Vivarais.
(6) Du Saint-Gothard.

Les roches cristallines étant antérieures aux roches sédimentaires, aux alluvions, la potasse que les plantes trouvent dans un sol fertile devient surtout de l'orthose et du mica. La nature et la quantité d'alcali contenu dans un granite, dans un trachyte, dépendent naturellement des espèces minérales qui les constituent : ainsi la domite du Puy-de-Dôme serait presque entièrement formée d'orthose.

J'ai eu l'occasion de rappeler que, sur les sommets des Andes équatoriales, les trachytes renferment de la potasse, de la soude, de la silice, de la chaux, de la magnésie, dans des proportions qui autorisent à les considérer comme des mélanges d'oligoclase, d'orthose et d'augite.

On a réuni dans un tableau les quantités d'alcali qui entrent dans différentes roches :

Dans 100 parties.	Potasse.	Soude.	Densité.
Granite, moyenne de 19 analyses	4,3	2,6	2,69
Gneiss, moyenne de 2 analyses	3,9	0,7	2,75
Micaschiste des Pyrénées	2,5	0,6	2,70
Syénite, moyenne de 7 analyses	6,4	5,4	2,66
Grunstein	0,6	1,7	"
Trachyte des Andes, moyenne de 2 analyses.	2,3	4,0	
Trachyte d'Islande	3,2	4,2	2,75
Trachyte du mont Dore	4,9	3,5	
Obsidienne du Puracé	4,9	2,5	"
Obsidienne d'Islande	2,5	5,6	"
Ponce de Saint-Felipe (Équateur)	1,4	6,0	"
Phonolithe du mont Dore	4,1	4,5	2,90
Basalte, moyenne de 4 analyses	2,5	2,7	2,93
Laves du Vésuve, moyenne de 3 analyses.	4,8	3,1	"
Laves de l'Etna, moyenne de 2 analyses	2,4	2,9	"
Laves de Ténériffe, moyenne de 2 analyses	1,3	3,0	"
Lave de Volvic	3,7	4,3	"
Cendres volcaniques (Java)	1,1	3,8	"
Cendres volcaniques (Vésuve)	6,5	3,1	"

L'acide phosphorique n'est pas indiqué dans les espèces minérales dont j'ai présenté la composition et auxquelles,

en définitive, il convient d'attribuer l'origine du sol ; c'est que les analystes ont négligé de le rechercher. Cependant les végétaux donnent des cendres renfermant constamment des phosphates qu'ils ont puisés dans la terre où ces sels préexistent, à n'en pas douter, non-seulement dans celle qui a reçu des engrais, mais aussi dans la terre des forêts qui n'en reçoit jamais. D'après M. Schlœsing, il est des sols arables dans lesquels on dose $1^{gr},7$ d'acide phosphorique par kilogramme ([1]). Dans 1 décimètre cube d'un sable granitoïde de l'Ardèche, M. de Gasparin en a trouvé $6^{gr},2$ ([2]).

Des sols vierges de la vallée des Amazones j'ai extrait, par kilogramme, en acide phosphorique :

Bords du Rio Madeira......	$0^{gr},864$ ([3])
» du Rio Negro.........	$0^{gr},792$
» du lac Saracca........	$0^{gr},176$
» du Rio Cupari........	$0^{gr},445$

Que les phosphates, avant d'appartenir au sol, aient fait partie de l'organisme des plantes et des animaux de l'époque actuelle ou des époques géologiques les plus éloignées, toujours est-il qu'ils sont venus des roches cristallines, puisqu'il fut un temps où il n'y en avait pas d'autres sur le globe.

L'acide phosphorique est, en effet, fort répandu dans tous les terrains. Dans les gîtes métallifères, il est uni au plomb, au cuivre, au manganèse, à la chaux, à la magnésie; il est rare qu'un minerai de fer en soit exempt. D'après les teneurs moyennes et les chiffres d'extraction, M. Daubrée estime que les minerais fondus chaque année dans les

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII.
([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII.
([3]) *Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, 2e édit., t. II, p. 18.

hauts-fourneaux d'Angleterre, de Belgique et de France représentent au delà de 30 000 tonnes de phosphore. Les travaux récents ont fait voir qu'il y a des phosphates dans toutes les roches volcaniques, dans les trachytes, les basaltes. Les laves portent fréquemment des cristaux d'apatite; M. Charles Sainte-Claire Deville en a retiré 0,014 à 0,022 des laves du Vésuve et de l'Etna. Le basalte de Rossdorf, la dolérite du Meissner ont donné 0,03 à 0,04 de phosphate de chaux. Dans un basalte de Ballarat (Victoria), on a découvert de la vivianite (phosphate de fer).

Les kaolins de Dartmoor et de Passau présentent des indices très-nets d'acide phosphorique, ce qui en implique la présence dans les granites de ces localités. Au reste, les petits filons d'apatite sont fréquents dans le granite, le gneiss, le micaschiste, le schiste talqueux.

C'est, sans aucun doute, à la réunion des alcalis, des phosphates, des sels ammoniaçaux, que les sols d'origine volcanique doivent en partie leur fécondité exceptionnelle. On peut citer le voisinage de l'Etna, la campagne de Naples, les vignobles plantés sur les coteaux du Vésuve; en Auvergne, les riches cultures de la Limagne; à l'Équateur, près Latacunga, les plantureux herbages de Puela, d'Angamarca; les champs de maïs de Pomasqui, établis sur les trachytes, les ponces du plateau de Quito.

C'est en masses énormes que les bouches ignivomes ont rejeté et rejettent encore les matériaux des sols fertiles. On s'en formera une idée par ce qu'il a fallu de débris pour combler les profondes fissures ouvertes dans le trachyte, pour niveler ces plateaux étendus qui contournent les sommités des Andes. Les cendres du Sangay, lancées sans interruption depuis des siècles, recouvrent plusieurs lieues carrées d'un dépôt meuble auquel il ne manque que de l'eau pour devenir productif. C'est ainsi que, dans l'Inde, les scories, les poussières du volcan de Tamboro, lors d'une éruption mémorable par les désastres qu'elle occasionna,

représenterait, d'après M. Laugel, un volume triple du volume du mont Blanc ([1]) Ces produits éruptifs ont souvent ce caractère d'arriver à la surface de la terre sans cohésion, à l'état pulvérulent, car, je le répéterai ici, des volcans des Andes équatoriales il ne sort pas de lave. De la Condamine l'avait déjà constaté : « Je n'ai point connu la matière de la lave en Amérique », a écrit l'illustre académicien ([2]).

Il en est autrement dans plusieurs régions volcaniques,

([1]) Laugel, *Études scientifiques*, p. 293.

([2]) De la Condamine ajoute : « Quoique nous ayons, M. Bouguer et moi, campé des semaines et des mois entiers sur les volcans, notamment sur ceux de Pichincha, de Cotopaxi et de Chimborazo, je n'ai vu sur ces montagnes que des vestiges de calcination sans liquéfaction. Cependant l'espèce de cristal noirâtre appelé vulgairement au Pérou *piedra de gallinaço* (obsidienne), dont j'ai rapporté plusieurs morceaux et dont on voit une lentille polie de 7 à 8 pouces de diamètre au cabinet du Jardin du roi, n'est autre chose qu'un verre formé par les volcans. La matière du torrent de feu qui découle continuellement de celui de Sangay, dans la province de Macas, au sud-est de Quito, est sans doute une lave; mais nous n'avons vu cette montagne que de loin, et je n'étais plus à Quito dans le temps des dernières éruptions du volcan de Cotopaxi, lorsque sur ses flancs il s'ouvrit des espèces de soupiraux d'où l'on vit sortir à flots des matières enflammées et liquides qui devaient être d'une nature semblable à la lave du Vésuve. » (*Journal d'un voyage en Italie.*)

Humboldt fait remarquer que le choix de ces deux exemples, et surtout du premier, n'est pas heureux. Le Sangay a été exploré récemment par MM. Wisse et Moreno, et ce que de la Condamine a pris pour une coulée de lave ardente n'était autre chose que des pierres incandescentes et des masses de scories, qui glissent quelquefois en bandes serrées sur le versant abrupte du cône de cendres.

M. Wisse a été, comme ingénieur, attaché pendant huit ans au service de l'État de l'Équateur. Dans la belle collection géologique qu'il a envoyée au Muséum d'Histoire naturelle, il n'y a pas un échantillon que l'on puisse rapporter à une lave.

« Le *Journal d'un voyage en Italie*, dit de Humboldt, a quelque importance pour l'histoire de la connaissance des volcans éteints en France, parce que, sans rien savoir des assertions antérieures de Guettard, de la Condamine, avec sa pénétration ordinaire, affirme formellement l'existence de cratères-lacs et de volcans éteints dans la France méridionale aussi bien que dans les parties centrales et septentrionales de l'Italie. »

Humboldt, *Cosmos*, t. IV.

en Islande par exemple, où, en 1785, un courant de laves, descendu du Jkapter-Jokul, forma, en se solidifiant, un massif de 160 kilomètres carrés sur une hauteur moyenne de 100 mètres ([1]).

Ainsi il y a dans les produits des feux souterrains, comme dans les roches feldspathiques et micacées, des quantités incalculables de matières pouvant devenir, aux époques d'apaisement, des éléments de fertilité. En se bornant à considérer la potasse, la soude, on arrive à cette conséquence que, dans 1 mètre cube des espèces minérales entrant généralement dans la constitution des roches, il s'y trouve :

	Poids du mètre cube.	Potasse.	Soude.	Alcali total.
	kg	kg	kg	kg
Orthose (moyenne)..	2550	347	37	384
Albite (moyenne)....	2630	89	231	320
Oligoclase..........	2700	»	238	238
Mica (moyenne).....	2900	292	»	292

Dans les roches, la teneur en alcali varie suivant la nature de leurs parties constituantes, puisqu'elles résultent de l'association de silicates d'alumine combinés, soit à des silicates alcalins, soit à des silicates de chaux, de magnésie, à du quartz. Ainsi tel granite, telle syénite contiendra, je l'ai déjà fait remarquer, d'autant plus de potasse qu'il y entrera plus de feldspath orthose, plus de mica :

	Poids du mètre cube.	Potasse.	Soude.	Alcali total.
	kg	kg	kg	kg
Granite............	2690	116	70	186
Gneiss.............	2750	108	19	127
Micaschiste (Pyrénées)	2700	67	16	83

([1]) LAUGEL, *Études scientifiques*.

	Poids du mètre cube.	Potasse.	Soude.	Alcali total.
	kg	kg	kg	kg
Syénite	2660	170	143	313
Trachyte	2750	118	96	214
Phonolithe (mont Dore)	2900	119	130	249
Basalte (moyenne)	2930	79	76	155

Ces roches, en s'altérant, en se désagrégeant, introduisent des alcalis dans le sol, à la production duquel elles ont concouru.

Chaque récolte enlève à la terre un certain poids de matières fertilisantes; si les plantes récoltées sont portées au marché, si elles ne retournent pas aux champs en passant par la fosse au fumier, le sol sera appauvri, à moins qu'on ne lui restitue par des amendements ce que la culture en aura distrait.

En pesant les produits exportables d'une vigne de Lampertsloch, en Alsace, le vin, le marc de raisin, les sarments venant de la taille des ceps, puis en déterminant la quantité et la composition des cendres de ces matières, j'ai vu que, sur un hectare, il y avait eu de prélevé (¹) :

	kg
Potasse	16,4
Soude	0,15
Chaux	12,5
Magnésie	3,2
Acide phosphorique	7,2
Acide sulfurique	1,9

D'après cette donnée, il y aurait dans 1 mètre cube de feldspath orthose assez de potasse pour en fournir à la culture pendant vingt et une années.

J'ai choisi la vigne, parce que les produits exportés,

(¹) *Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, 2e édit., t. V.

particulièrement le vin, sont riches en potasse. Toutefois il est telle récolte de betteraves, de trèfle, qui prélève plus d'alcali; mais ordinairement les fourrages sont consommés à l'étable, et presque toute la potasse qu'ils contiennent retourne à la terre avec le fumier.

C'est par les engrais que l'on rend au sol les principes qui en ont été enlevés. L'opportunité de la restitution est incontestable; mais, avant d'aller plus loin, il convient d'en préciser le véritable caractère; c'est pour l'avoir méconnu que des savants, étrangers à la pratique de l'agriculture, ont prétendu que la restitution était, dans tous les cas, absolument indispensable; qu'il fallait, après chaque récolte, rendre poids pour poids, qualité pour qualité, les substances sorties avec les plantes, sous peine de voir la terre frappée de stérilité, en s'appuyant sur cette fausse notion qu'elle ne renferme que fort peu de matières minérales nécessaires à la végétation. On arriva ainsi à une théorie dont l'exagération introduisit dans le commerce des engrais un vil charlatanisme.

La vérité est qu'une terre riche, bien constituée, continue à donner des récoltes sans l'intervention du fumier. Les rendements diminuent graduellement jusqu'à une certaine limite, celle de la fertilité *naturelle* dont on se contente dans les contrées où le sol a peu de valeur. C'est la fertilité de certains vignobles, des champs de blé des esplanades des Cordillères, où la récolte est faible en la rapportant à l'unité de la surface cultivée, considérable en la rapportant à l'unité de semence. Par le concours des engrais on pratique, en réalité, la culture intense, celle qui tend à faire rendre beaucoup à un petit espace, la plus avantageuse, sans contredit, là où le sol et la main-d'œuvre atteignent des prix élevés.

La fertilité naturelle est la preuve que dans toute terre végétale il existe des matières agissant à la manière des engrais, puisque, sur cette terre, il y pousse des plantes

contenant des substances salines analogues à celles que l'on rencontre dans les cendres de végétaux venant des cultures fumées. En Russie, dans l'Amérique du Nord, on brûle le bois des forêts pour en retirer la potasse.

L'examen que j'ai fait des terres rapportées de la vallée des Amazones, de nombreuses analyses dues à d'éminents chimistes, établissent qu'il entre dans les terres vierges, ainsi que dans les terres arables, des quantités de substances fertilisantes qu'on était loin d'y supposer. Voici quelques résultats.

Dans un hectare :

Azote appartenant à des matières organiques, herbage d'Argentan (Orne)...........................	26000^{kg}
Acide phosphorique (moyenne) de terres arables, d'après M. Schlœsing.........................	6500
Acide phosphorique, terres des environs de Nîmes, d'après M. de Gasparin......................	7125

Dans ces terres, l'acide phosphorique équivaudrait à plus de 140 quintaux de phosphate de chaux tribasique par hectare.

Potasse, terre de Cartlow (Liebig)............. 41000^{kg} (¹)

La terre arable de Bechelbronn, prise à peu de distance de la vigne de Lampertsloch, renfermerait par hectare :

Azote appartenant à des débris végétaux, à l'humus...	7000^{kg}
Acide phosphorique..............................	7120
Potasse soluble...............................	2240

On est alors conduit à se demander où est la nécessité de restituer l'azote, la potasse, les phosphates prélevés par une récolte. Pourquoi se préoccuperait-on, en effet, des

(¹) C'est la potasse totale, comprenant par conséquent l'alcali insoluble engagé dans les silicates et la potasse formant des combinaisons solubles.

16 kilogrammes de potasse, des 7 kilogrammes d'acide phosphorique emportés par le vin, le marc, les sarments, quand l'hectare planté en vigne est si abondamment pourvu de phosphate et de sels alcalins ?

Une terre est toujours fertile à un certain degré. C'est par cette fertilité naturelle que se développent et vivent les graminées dans les steppes, les arbres dans les forêts, les plantes aquatiques dans les marais ; sans doute, à égalité de climat, à identité de constitution physique, il ne sort pas du sol un poids de matière organisée comparable à celui que fournit la culture intense. Dans les conditions où a lieu la végétation spontanée, l'exportation est nulle ou très-limitée. D'une exploitation forestière, on n'en tire que du bois à des intervalles assez éloignés. Les déjections du bétail restent sur la prairie. Les herbes mortes déposées au fond des étangs sont transformées en tourbe, en humus. Ainsi la terre végétale, directement ou indirectement originaire des roches cristallines, des roches volcaniques, est munie de toutes les substances minérales utiles ; avec le temps elle accroît sa fécondité en s'enrichissant sans cesse des dépouilles d'organismes provenant, en définitive, de l'atmosphère, source intarissable de carbone et de composés azotés assimilables [1].

Une étude sur la terre végétale m'a conduit à cette conclusion que tous les principes azotés qu'elle renferme sont loin d'agir avec la même énergie, avec la même promptitude. Il en est dans lesquels l'azote est engagé dans des combinaisons tellement stables, qu'il devient en quelque sorte inerte. Dans plusieurs expériences, en ensemençant une terre fort riche en humus, mais prise en faibles volumes, on reconnut que la majeure partie de l'azote ne fonctionnait pas comme engrais ; la plante ne se dévelop-

---

[1] *Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, 2e édit., t. I, p. 323.

pait pas plus que si elle fût venue dans du sable calciné; il fut constaté, par des analyses précises, que les $\frac{96}{100}$ de l'azote appartenant à la terre n'avaient exercé aucune action sur la végétation.

C'était là un résultat bien inattendu, facile à expliquer cependant. Le volume très-restreint de terre dans laquelle avait été déposée la graine ne contenait qu'une proportion extrêmement faible de sels ammoniacaux et de nitrate. En d'autres termes, l'azote assimilable était insuffisant. Il eût fallu donner à la plante un volume de terre beaucoup plus fort, la placer dans une situation peu différente de celle qu'elle occupe dans la culture normale, pour lui assurer une dose convenable d'agents fertilisants. L'analyse avait induit en erreur. Des agents qu'elle avait signalés ne fonctionnaient pas.

La conséquence de ces recherches, c'est que l'azote, les alcalis, les phosphates, je puis ajouter la silice, existent dans le sol à deux états. Dans l'un, ces matières sont immédiatement absorbables et, par suite, assimilables; dans l'autre elles ne le sont pas : elles peuvent le devenir avec le temps, lentement, graduellement, ainsi qu'il arrive durant les jachères, que la théorie s'est un peu trop empressé de condamner.

Des faits que je viens d'exposer sommairement il sortit une polémique des plus vives. Liebig prétendait que les sels ammoniacaux n'étaient pas nécessaires dans les engrais, par la raison que les terres, même les plus pauvres, en possédaient surabondamment; que les sels alcalins, les phosphates seuls intervenaient utilement, le sol n'en contenant que dans d'étroites limites, et que, par conséquent, il fallait les restituer intégralement aux champs; que ce n'était pas par les substances azotées que le fumier de ferme agissait, mais surtout par les sels alcalins, les phosphates.

Les agronomes n'accueillirent pas cette doctrine, qui eût

conduit à incinérer le fumier avant de le porter sur les champs; mais l'empirisme s'en empara. On fabriqua des engrais minéraux spéciaux pour telle ou telle culture; on en formulait les doses, comme s'il eût été question d'appliquer un médicament.

L'opinion de Liebig sur la richesse des terres en ammoniaque reposait sur cette interprétation que la totalité de l'azote dosé constituait de l'ammoniaque. Il est certain cependant que, dans un sol riche en matières azotées, il peut n'y avoir que fort peu d'ammoniaque *toute formée*. Ainsi, d'après un dosage brut, l'herbage d'Argentan contiendrait, par hectare, 26 000 kilogrammes d'azote, représentant 31 000 kilogrammes d'ammoniaque; or, par une analyse spéciale, on en a trouvé 300 kilogrammes seulement.

Sans doute dans l'azote total il y a bien l'élément des 31 000 kilogrammes d'ammoniaque, quoique, d'après les observations de M. Schlœsing et les miennes, les débris azotés, l'humus, sont généralement transformables en acide nitrique, en nitrates, qui manquent bien rarement dans la terre arable, par la raison que les fumures y déterminent une nitrification active.

Voici, du reste, les résultats de quelques dosages d'acide nitrique dans le sol :

	Dans 1 kilogr. de terre, nitrates exprimés en nitrate de potasse.
	gr gr
Terre de jardins.	0,004 à 0,950
» de forêts.	0,004 à 0,090
» de champs cultivés. . .	0,006 à 1,500

Les terrains issus de roches volcaniques sont, dans quelques localités, fortement nitrifiables. La plaine de Tacunga, dominée par le Cotopaxi, est une nitrière que l'on exploite avec profit; la terre, quand elle n'est pas recouverte de gazon, renferme 2 grammes et plus de salpêtre par kilo-

gramme; dans ses parties les plus ténues, elle consiste en un sable formé de particules de trachyte, de mica, de ponce, de parcelles d'humus d'un brun foncé. Les débris de roches à base d'orthose, de mica, d'oligoclase, d'albite fournissent la potasse, la soude, la chaux, la magnésie aux nitrates que l'on retire par lessivage ([1]).

J'ai dit que, ainsi que les substances azotées, les substances minérales sont à deux états dans le sol. S'il en était autrement, on ne comprendrait pas la nécessité, dans la culture intense, de faire intervenir des amendements alcalins, calcaires ou phosphatés là où ces matières se trouvent déjà en si fortes proportions. La terre de Cartlow, contenant par hectare, d'après l'analyse, 41 000 kilogrammes de potasse, ne devrait pas exiger d'alcali; il est évident que la plus grande partie de la potasse ne s'y rencontre pas en combinaisons solubles, mais qu'elle appartient à du feldspath, à du mica non encore altérés. La cohésion des phosphates calcaires peut aussi être un obstacle à leur dissolution ; en un mot, l'analyse ne se prononce pas sur l'état physique des matières qu'elle signale, et par conséquent sur leur aptitude à l'absorption. C'est la *passivité,* tout au moins temporaire, des principes fertilisants, qui oblige le cultivateur à recourir à des amendements immédiatement actifs.

La restitution de ce que la culture enlève aux champs a lieu par les engrais, dont le type est, sans contredit, le fumier sortant des étables; dérivant du foin, il comprend tout ce qui est nécessaire à la végétation. C'est, en effet, par la prairie irriguée que la fertilité du domaine est maintenue. Les herbes qu'elle produit sont nourries avec des matières accumulées dans le sol où elles ont été introduites par l'eau des sources et des rivières.

Comme engrais *complet,* il n'y a, je crois, que les

([1]) *Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, 2[e] édit., t. IV, p. 1.

plantes marines de comparables au fumier de ferme. L'origine, au reste, n'est pas sans analogie; les *goëmons,* mélange de différentes algues, sont récoltés depuis des siècles sur les côtes de Bretagne, d'Écosse, d'Irlande. L'Océan est, après tout, une immense prairie, témoin « la mer de *Sargasses,* près du banc de Terre-Neuve, dont l'imagination de Christophe Colomb fut si vivement frappée, et que Oviedo, au XVI[e] siècle, nommait la prairie de Varechs. Une multitude infinie de petits animaux marins habitent ces masses toujours verdoyantes, transportées çà et là par les brises tièdes qui soufflent dans ces parages (1). »

Il y a dans l'application de l'engrais terrestre et de l'engrais marin cette différence que les fucus vont au sol sans passer par le bétail; mais le but qu'on se propose par la fumure est toujours atteint : concentrer sur un espace de terre restreint des matières fertilisantes prélevées à de grandes distances.

La chaux, la marne, le plâtre, les coprolithes, auxiliaires de l'engrais complet, ne contiennent pas sensiblement de potasse. Les amendements alcalins sont peu nombreux. Dans le chlorure de potassium, associé au chlorure de sodium de certains gisements de sel gemme, la potasse n'est pas dans une condition favorable à l'assimilation. Les roches feldspathiques et micacées sont peut-être, après tout, les seuls amendements minéraux capables de fournir en abondance des alcalis au sol. Il convient d'y joindre la glauconie, silicate de fer et d'alumine tenant jusqu'à 0,07 de potasse, qu'on rencontre dans des terrains crétacés et siluriens de l'Amérique du Nord; déjà on l'exploite comme amendement dans l'État de New-Jersey. On a reconnu que le granite, et mieux encore le feldspath qu'on en dégage,

(1) HUMBOLDT, *Cosmos,* t. I, p. 362.

agissent efficacement, surtout s'il a été préalablement pulvérisé. Aux environs d'Aberdeen, un granite désagrégé est épandu sur les champs à la façon de la marne. En Bretagne, on attribue les excellents effets du chaulage à la propriété qu'aurait la chaux de mettre en liberté la potasse des silicates. Dans les Alpes, dans les montagnes de la forêt Noire, on assure que les eaux coulant sur le granite sont préférables pour l'irrigation (1). Les roches cristallines, alors même qu'elles ne sont pas altérées, que leur cohésion n'est pas détruite, cèdent donc de l'alcali. Au contact prolongé de l'eau, les cristaux d'orthose, de mica abandonnent du silicate de potasse; les cristaux d'oligoclase, du silicate de soude. Toutefois, l'action dissolvante est infiniment plus prononcée sur les minerais porphyrisés. C'est ce qui résulte d'une expérience fort intéressante que l'on doit à M. Daubrée. En voici le résumé :

3 kilogrammes d'orthose en fragments angulaires furent mis, avec 5 litres d'eau, dans un cylindre que l'on fit tourner pendant cent quatre-vingt-douze heures. On estime que, par la vitesse de rotation, chaque fragment avait parcouru 460 kilomètres.

On obtint, par l'effet du frottement, $2^{kg},72$ d'un limon extrêmement ténu, et l'eau dans laquelle la trituration avait eu lieu renfermait $12^{gr},6$ de potasse. Par une action purement mécanique, semblable à celle qui est exercée sur les blocs de roches, sur les galets entraînés par les torrents, par les fleuves, l'alcali dégagé du feldspath était devenu apte à entrer immédiatement dans l'organisme des végétaux (2).

Les roches volcaniques sont alcalifères au même degré que les granites, les gneiss, les micaschistes, les syénites; il s'y

(1) *Enquête sur les engrais industriels;* 1865.

(2) Daubrée, *Des terrains stratifiés* (*Bulletin de la Société géologique*, 2e série, t. XXVIII).

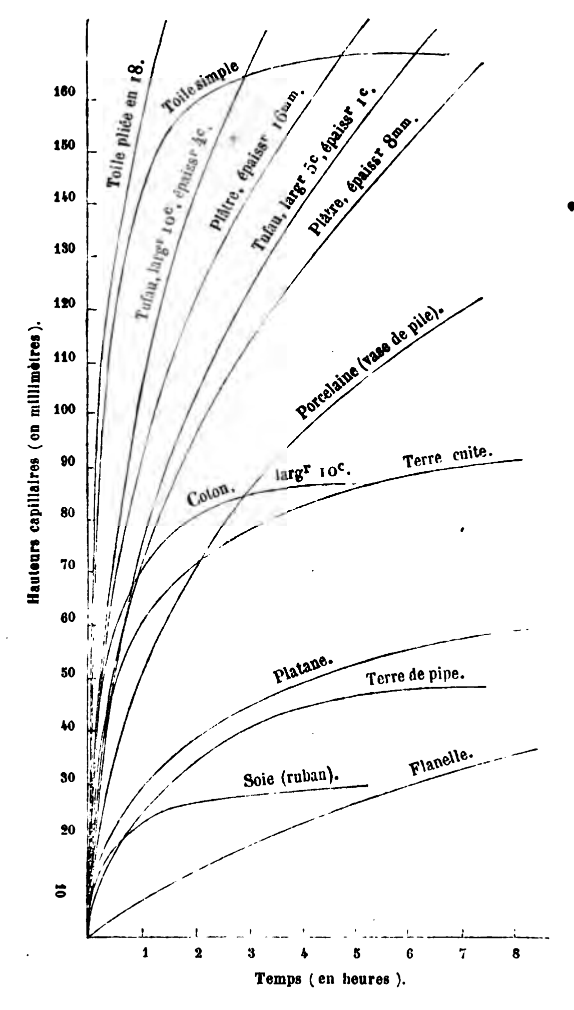
trouve aussi, en proportions notables, de l'acide phosphorique. Les trachytes, les basaltes, les laves, les rapillys, sont par conséquent des amendements alcalins, phosphatés, ayant sur les roches de la série granitique l'avantage d'être plus aisément réduits en poudre. Parmi les trachytes, il en est dont la richesse en silicates alcalins est exceptionnelle : telle est la domite, dont la pâte à base d'orthose est parsemée de mica. Ces roches sont de précieux agents de fertilité; on doit les considérer comme des minerais d'alcalis, et il est vraisemblable que le jour n'est pas éloigné où l'on en retirera de la potasse pour les besoins de l'agriculture et de l'industrie.

DU MOUVEMENT ASCENDANT DES LIQUIDES DANS LES CORPS POREUX;

PAR M. C. DECHARME,
Professeur de Physique à l'École supérieure des Sciences et au Lycée d'Angers.

Dans une Note précédente (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 415), j'ai donné les résultats relatifs au mouvement ascendant d'un grand nombre de liquides dans les bandelettes de papier spongieux, me réservant, pour compléter ces recherches, d'étudier le phénomène dans les corps poreux de nature diverse, sur lesquels l'observation était moins facile. Ayant constaté qu'entre ces corps (tissus, plâtre, pierres, charbon, etc.) et les papiers spongieux on trouve les plus grandes analogies sous ce rapport, et qu'il n'y a entre eux d'autres différences que celles qui proviennent des dimensions et de l'arrangement de leurs pores, et que les formes, la largeur, l'épaisseur des corps poreux soumis à l'examen, la température des liquides, l'état hygrométrique de l'air, exercent de part et d'autre les mêmes influences, il suffira

donc, pour achever ce travail, de donner les tableaux des expériences faites sur les diverses matières comparées sous



ce rapport; car les précédentes, exposées avec les détails suffisants, nous dispensent de tous développements particuliers. Nous y joignons les courbes correspondantes.

*Mouvement ascendant de l'*eau *dans les substances poreuses d'origine* organique, *plongeant d'un centimètre dans le liquide.*

Température : 20 à 23 degrés.

TEMPS en heures.	TOILE DE CHANVRE. simple. (Tissu lâche.) Larg. : 10 c.	TOILE DE CHANVRE. pliée en 18. (Cousue.) Larg. : 12 c.	TOILE DE COTON. (Tissu serré.) Larg. : 10 c.	SOIE BLANCHE. [Tissu serré (ruban.)] Larg. : 3 c.	FLANELLE. Épaiss. : 4^{mm}. Larg. : 4^{c},1.	PLATANE. Épaiss. : 1 c. Larg. : 10 c.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
$\frac{1}{4}$	93	101	48	14	3	15,5
$\frac{1}{2}$	118	124	60	18,2	4,5	21,4
1	140	152	72	22,5	7,5	29,4
2	158	190	80,5	26	12,4	38,2
3	164	213	84	27,1	16,8	44
4	166	230,3	85,5	28	21	48,1
5	167	242,5	86	28,7	24,8	51,4
6	167,7	252,5			28,2	54
7	168	261			31,5	56,4
8					35	59
10					41	62,5
15					55	71
20					67	80

*Mouvement ascendant de l'*eau *dans divers corps poreux d'origine* inorganique, *plongeant d'un centimètre dans le liquide.*

Température : 16 à 18 degrés.

TEMPS en heures.	TERRE CUITE. (Vase à fleurs.) Épaiss. : 6^{mm}.	TERRE DE PIPE. (Tuyau.) Diam. : 7^{mm}.	PORCELAINE. (Vase de pile.) Épaiss. : 2^{mm}. Diam. : 60^{mm}.	PLATRE SEC. Largeur : 10 centimètres. Épaiss. : 8^{mm}.	PLATRE SEC. Largeur : 10 centimètres. Épaiss. : 16^{mm}.
	mm	mm	mm	mm	mm
$\frac{1}{4}$	38,5	9	25	39,4	45
$\frac{1}{2}$	48	15	35	53	68,5
1	60	23,7	50	71,8	93
2	71	34	70,5	96	120,6
3	77,7	40,1	84	113,5	140
4	82,2	44	95,4	127,5	157
5	85	46	104,5	140,2	171
6	87	47	112	151	182
7	89	47,5	118,2	161	191
10	90 (9 h.)		121 (7 h. 30 m.)	186,5	224,5
20				242	288,5
25				"	300 (Bout de la plaq.)
30				275	
41				300 (Bout de la plaq.)	

*Mouvement ascendant de l'*eau *dans des plaques de* tufeau, *de* 20 *centimètres de longueur, plongeant d'un centimètre dans le liquide.*

Température : 18 à 19 degrés.

TEMPS en heures.	Largeur : 5 centimètres.				Largeur : 10 centimètres.	
	Épaiss. : 1 c.	Épaiss. : 2 c.	Épaiss. : 3 c.	Épaiss. : 4 c.	Épaiss. : 2 c.	Épaiss. : 4 c.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
¼	30	40	46	50	53	62
½	50	60	69	75	79	87
1	75,4	85,4	97	103,5	108	117
1½	91	103	115	124,3	129	137
2	103	117,3	130	140,5	144	153
3	122,3	140,5	155	165	168	177
4	138,2	159,5	175	184,5	186	190
5	152	175,4	190	190	190	(3 h. 40 m.)
6	164	189	(4 h. 55 m.)	(4 h. 20 m.)	(4 h. 15 m.)	
7	174,5	190				
8½	190	(6 h. 8 m.)				

Quelques expériences ont été faites aussi sur la capillarité comparative des bois de diverses essences; mais le défaut d'homogénéité des matériaux et, par suite, l'irrégularité du mouvement ascensionnel des liquides dans ces substances m'ont fait renoncer à toute recherche de ce côté.

Il n'a été fait, avec d'autres liquides que l'eau, qu'un petit nombre d'expériences sur les corps poreux. Il en résulte néanmoins que si, dans les bandelettes de papier spongieux, l'eau est surpassée en vitesse et en hauteur finale par un grand nombre de liquides, elle semble reprendre, avec les corps poreux épais, sa supériorité capillaire. Cela s'explique; car, dans le premier cas, l'évaporation vient modifier considérablement le mouvement ascensionnel dans les corps minces, à grande surface, tandis que chez les autres cette cause puissante de perturbation est bien atté-

nuée et l'aspiration capillaire produit alors des effets plus durables avec les liquides susceptibles de s'évaporer assez rapidement.

SUR L'ISOMÉRIE DU PERBROMURE D'ACÉTYLÈNE AVEC L'HYDRURE D'ÉTHYLÈNE TÉTRABROMÉ;

PAR M. EDME BOURGOIN.

Trois corps, par leur composition en équivalents, répondent à la formule $C^4H^2Br^4$:

1° Le perbromure d'acétylène, qui prend naissance par l'action du brome sur l'acétylène;

2° Le bibromure d'éthylène bibromé, qui résulte de la combinaison directe du brome avec l'éthylène bibromé;

3° Le carbure bromé, que j'ai obtenu en faisant réagir le brome sur l'acide bibromosuccinique et que j'ai désigné sous le nom d'*hydrure d'éthylène tétrabromé*.

Les deux premiers sont décrits comme des corps liquides à la température ordinaire et sont considérés comme identiques. S'il en est ainsi, ils sont isomériques avec le troisième, qui est solide et cristallisable. Afin de mettre cette isomérie hors de doute, j'ai soumis à une étude attentive les propriétés de ce dernier carbure et celles du perbromure d'acétylène préparé en grande quantité de deux manières différentes.

I. — *Hydrure d'éthylène tétrabromé.*

Lorsqu'on fait réagir le brome à 170 degrés sur l'acide bibromosuccinique en présence de l'eau, on obtient un produit qui peut conserver longtemps l'état liquide; mais cet état est dû à la présence d'une petite quantité de pro-

duits accessoires. En effet, abandonné à lui-même, il finit ordinairement par cristalliser. On obtient immédiatement ce résultat en le dissolvant dans l'alcool éthéré; ce véhicule, à l'évaporation spontanée, laisse facilement déposer de beaux cristaux, tandis que l'eau mère retient en dissolution quelques traces de corps étrangers plus solubles qui s'opposaient à la cristallisation. On arrive au même but en touchant le liquide avec une trace d'un cristal de la même substance : la solidification a lieu immédiatement.

D'ailleurs, quand on exécute la préparation de ce corps à une température relativement basse, vers 125 degrés par exemple, ce qui a lieu en présence d'une grande quantité d'eau, on évite la formation de ces produits secondaires, et le carbure obtenu se prend en masse cristalline à la température ordinaire. Tous ces faits excluent l'idée d'une modification isomérique.

L'hydrure d'éthylène tétrabromé cristallise en magnifiques aiguilles qui peuvent atteindre plusieurs centimètres de longueur. Ces cristaux, malgré leur belle apparence, se prêtent mal à une détermination cristallographique.

Il fond à 54°,5 et se solidifie à une température à peine inférieure. Lorsqu'on le chauffe au-dessus de 150 degrés, il se colore peu à peu, puis distille vers 206 degrés en se décomposant partiellement.

Il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool absolu, très-soluble dans l'éther; il se dissout également dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone. Il convient de se servir d'un mélange d'alcool et d'éther pour obtenir une belle cristallisation.

II. — *Perbromure d'acétylène.*

Je l'ai obtenu en régénérant de l'acétylure cuivreux, l'acétylène provenant de la combustion incomplète du gaz d'éclairage. Le gaz, après avoir traversé un flacon laveur

contenant une dissolution de potasse caustique, a été dirigé dans du brome placé sous une couche d'eau et maintenu à une température de 50 degrés environ. Ce bromure liquide ainsi obtenu, séparé de l'excès de brome par une dissolution étendue de potasse, a présenté les caractères du corps décrit par M. Reboul.

Lorsqu'on l'additionne de quelques cristaux d'hydrure d'éthylène tétrabromé, ces cristaux se dissolvent simplement sans déterminer la cristallisation de la masse. Il en est de même lorsque l'on répète l'expérience à quelques degrés au-dessous de zéro.

En vue d'obtenir peut-être un produit différent, j'ai fait réagir l'acétylène sur du brome en vapeur, ce qui donne lieu à une réaction énergique accompagnée d'un grand dégagement de chaleur. Après les lavages alcalins, on obtient un produit qui renferme les trois corps suivants : 1° du perbromure d'acétylène, produit principal; 2° un corps nouveau qui résulte de l'action du brome sur le précédent; 3° une petite quantité d'une matière cristallisée qui se sépare quand on soumet le mélange à une température de — 20 degrés. Ce dernier corps fond vers 150 degrés, et il diffère par conséquent de l'hydrure d'éthylène tétrabromé.

Il résulte des expériences qui précèdent que le perbromure d'acétylène est isomérique avec l'hydrure d'éthylène tétrabromé.

On peut se rendre compte de ce fait en remarquant que le premier de ces composés est un produit d'addition qui appartient à la série de l'acétylène, laquelle paraît se confondre ici avec celle de l'éthylène, tandis que le second peut être considéré comme un dérivé par substitution de l'hydrure d'éthylène. Il existe entre ces corps une différence analogue à celle que l'on observe entre la liqueur des Hollandais bichlorée, par exemple, et l'éther chlorhydrique trichloré.

On peut aussi, dans la notation atomique, se rendre compte de cette isomérie, en supposant que les atomes de brome et d'hydrogène sont diversement groupés autour des deux atomes de carbone.

En effet, l'acétylène connu ayant pour formule atomique

$$\begin{array}{l} C-H \\ | \\ C-H \end{array}$$

le perbromure d'acétylène aura pour formule

$$\begin{array}{c} Br \\ | \\ Br-C-H \\ | \\ Br-C-H \\ | \\ Br \end{array}$$

D'autre part, l'acide bibromosuccinique, attaqué par le brome en présence de l'eau, donne d'abord de l'acide tribromosuccinique, lequel, en perdant de l'acide bromhydrique, se transforme en acide bibromomaléique ; celui-ci, qui est incomplet, fixe à son tour du brome en perdant la moitié de son carbone et tout son oxygène à l'état d'acide carbonique :

$$\underbrace{\begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ C-Br \\ | \\ C-Br \\ | \\ CO^2H \end{array}}_{\text{Acide bibromomaléique.}} + Br^2 = 2\,CO^2 + \underbrace{\begin{array}{c} H \\ | \\ Br-C-Br \\ | \\ Br-C-Br \\ | \\ H \end{array}}_{\text{Hydrure d'éthylène tétrabromé.}}$$

J'ai constaté, du reste, directement par expérience que telle est en effet l'action du brome sur l'acide bibromomaléique.

SUR LA WARWICKITE;

PAR M. J. LAWRENCE SMITH.

Il y a plusieurs années déjà que, engagé avec le professeur Brush dans un nouvel examen des minéraux américains, je démontrais que la warwickite possédait une composition particulière et toute différente de celle qu'on lui avait attribuée.

Ce minéral fut d'abord décrit comme une nouvelle espèce, par le professeur Shepard (*Amer. Journ. Sc.*, vol. XXXIV et XXXVI, années 1838 et 1839).

Toutefois, dans ces deux descriptions, il a confondu deux substances distinctes, savoir : le minéral proprement dit en petits cristaux minces et une variété impure qui, tout en possédant la même forme cristallographique, ne contient qu'une petite portion de la vraie warwickite.

Un des cristaux examinés par le professeur Shepard avait 5 centimètres de longueur sur 1 centimètre d'épaisseur, mais il n'offrait pas l'éclat métallique qui caractérise les surfaces de clivage des petits cristaux.

Le résultat de ses analyses est si différent de ce que j'ai trouvé moi-même dans la variété pure ou dans la variété impure, que je crois inutile de les donner ici.

Plus tard, le professeur Sterry Hunt crut devoir nommer *enceladite* les cristaux impurs qu'il avait analysés, et il leur attribua la composition suivante :

Acide titanique	31,5
Magnésie	43,5
Oxyde ferrique	8,1
Perte par ignition	2,0
	85,1

Son analyse accusait une perte d'environ 15 pour 100, qu'il parut attribuer à un accident survenu au bain de sable durant l'analyse, et, comme il ne lui restait plus d'autre matière, il ne fut pas à même de vérifier ses résultats.

Ce fut alors qu'un nouvel examen fut entrepris et montra qu'on n'avait pas encore opéré sur le minéral pur.

En choisissant les meilleurs échantillons de la roche qui renferme les petits cristaux et en ne soumettant à l'analyse que de très-petits fragments de ces cristaux, triés avec le plus grand soin à la loupe, on trouva que la warwickite pure contenait plus de 20 pour 100 d'acide borique et était essentiellement un borotitanate de magnésie et de fer (*American Journ. Sc.*, XVI, 293).

Depuis que j'ai obtenu ces résultats, je me suis procuré un certain nombre de fragments de la roche contenant les petits cristaux, et je suis parvenu à en séparer pour l'analyse une quantité suffisamment pure, quoiqu'il soit à peu près impossible d'enlever les dernières traces de cristaux microscopiques de spinelle qui pénètrent la warwickite.

Ses caractères physiques ont été assez bien décrits dans les Traités de Minéralogie ; sa densité est : 3,351 (Brush et Smith) ; 2,355 (Damour).

Il existe un clivage facile suivant la longueur du prisme.

L'éclat des surfaces de clivage est métalloïde et caractéristique ; leur couleur est brun foncé.

Voici les résultats de mon analyse :

		Oxygène.	Rapports.
Acide borique	27,80	19,06	9
» titanique	23,82	10,37	5
Magnésie	36,80	14,46	6
Oxyde de fer	7,02	2,10	1
Silice	1,00		
Alumine	2,21		

La silice et l'alumine sont des impuretés; l'alumine provient du spinelle qu'il a été impossible de séparer; l'acide titanique contenait encore une petite quantité d'oxyde de fer.

La composition qui résulte de l'analyse ci-dessus, confirmée par d'autres analyses partielles, me paraît conduire aux rapports suivants :

$3\dddot{B}$	105	30,57	pour 100.
$2\ddot{Ti}$	81	23,58	»
$6\dot{Mg}$	121,44	35,36	»
$\dot{Fe}$	36	10,49	»
	343,44	100,00	

La formule exacte qui exprime la composition de la warwickite n'est pas facile à donner, attendu que nous ne savons rien sur les composés contenant à la fois de l'acide borique et de l'acide titanique; l'expression que je suis disposé à adopter est celle-ci :

$$\dot{Mg}^5\dddot{B}^3 + (\dot{Mg}, \dot{Fe})\ddot{Ti}^2.$$

C'est, jusqu'ici, le seul borotitanate connu dans la nature. Je ferai observer que, dans la localité de la warwickite, on rencontre un fer titanifère contenant environ 15 pour 100 de magnésie, d'après l'analyse de Rammelsberg, et qui aurait pour formule

$$\dot{Mg}\ddot{Ti} + \dot{Fe}\ddot{Ti}.$$

CURIEUSE ASSOCIATION DE GRENAT, D'IDOCRASE ET DE DATOLITHE;

Par M. J. LAWRENCE SMITH.

Des échantillons d'une roche contenant ces minéraux me furent envoyés, il y a quelque temps, de Santa-Clara (Californie).

Après examen, je trouvai les échantillons composés de quatre minéraux associés ensemble, savoir : le spath calcaire, qui représentait la roche de la localité d'où elle provenait, la datolithe, le grenat et l'idocrase. La datolithe est incolore et cristalline, sans toutefois présenter de cristaux; elle est parfaitement pure, comme on le voit, par l'analyse suivante, faite sur une portion dont le calcaire avait été soigneusement séparé :

Silice	38,02
Acide borique	21,62
Chaux	33,87
Eau	5,61
	99,12

Densité...... 2,988

L'association de ce minéral avec le grenat et l'idocrase a été observée ici, je crois, pour la première fois.

Le grenat est de la variété connue sous le nom de *cinnamon stone* (essonite). Les cristaux sont de très-grands dodécaèdres parfaits, verts à l'extérieur, et d'une couleur cannelle à l'intérieur; quelques-uns mesurent 3 à 4 centimètres de diamètre. Leur analyse m'a donné :

Silice	42,10
Alumine	17,76
Peroxyde de fer	5,06
Oxyde de manganèse	0,20
Chaux	35,01
Magnésie	0,13
	100,17

Densité............ 3,59

L'idocrase se montre en cristaux fibro-compactes de couleur verte. Ce minéral est en contact avec le grenat; mais il présente une singularité particulière, en ce qu'il pénètre les cristaux de grenat dans lesquels il se fond, pour ainsi dire, laissant des traces si peu sensibles, qu'il est difficile de savoir où l'idocrase finit et où le grenat commence.

Un grand cristal de grenat, coupé en deux et poli, montre l'idocrase qui le pénètre comme autant de filets verts.

L'idocrase, soigneusement séparée du grenat, m'a donné les résultats qui suivent :

Silice	36,56
Alumine	17,04
Peroxyde de fer	5,93
Oxyde de manganèse	0,18
Chaux	35,94
Magnésie	1,07
Potasse	0,51
Perte au feu	2,00
	99,23

Densité............ 3,445

Je ne connais pas de localité où les minéraux ci-dessus se trouvent associés de la manière que je viens de décrire, et ce qui regarde le grenat et l'idocrase offre un intérêt tout particulier. En effet, si l'on trouve ces minéraux fréquemment associés, on ne voit pas que leurs cristaux se

pénètrent de manière à ne former entre eux qu'une même masse uniforme, dans laquelle chacune des substances garde son identité individuelle. On se fait difficilement une idée d'une pareille association entre le grenat et l'idocrase, quand on considère leurs formules respectives :

Grenat .... $(\frac{1}{2}\dot{R}^3+\frac{1}{2}\ddot{R})^2\ddot{Si}^3$,
Idocrase .... $(\frac{3}{5}\dot{R}^3+\frac{2}{5}\dot{R})^2\ddot{Si}^3$.

SUR LA COMÈTE III, 1874, DE COGGIA.

LETTRE DE M. LE D[r] HEIS, DE MUNSTER, A M. FAYE.

(*Voir Pl. I.*)

La beauté exceptionnelle du temps pendant le mois de juillet m'a permis d'exécuter à Munster une série intéressante de dessins sur la figure et la position de la queue de la comète de Coggia. Mes observations sont toutes faites à l'œil nu ; seulement je me suis aidé, pour les parties les plus faibles de la queue, d'un grand cylindre de carton noirci à l'intérieur. A partir du 16, lorsque la tête de la comète était déjà descendue au-dessous de l'horizon, j'ai dû éviter l'illumination de l'atmosphère produite par l'éclairage au gaz, et aller faire mes observations hors de la ville.

La longueur de la queue a varié comme il suit :

Juillet 4	6°	Juillet 14	24°
5	7	15	38
6	8	16	47
8	9	17	63
9-10	10	18	70
11	11	19	56
12	13	20	50
13	15		

Afin de déterminer la direction de la queue, j'ai marqué sur une carte les positions du Soleil de minuit en minuit, et comme je me suis servi d'une projection gnomonique ou centrale, sur laquelle les grands cercles sont représentés par des droites, il suffit de tirer une ligne droite par le Soleil et la tête de la comète pour avoir la projection du rayon vecteur. Il est donc bien aisé de comparer cette direction avec celle de la queue, jour par jour, et de voir à quel point, dans les derniers jours principalement, ces deux directions s'écartent l'une de l'autre.

M. Faye, en présentant cette curieuse projection à l'Académie, fait remarquer qu'effectivement, dans les premiers jours de juillet, la queue était à peu près dirigée sur le prolongement du rayon vecteur, ou du moins ne faisait avec lui qu'un très-petit angle aigu, mais que, de jour en jour, cet angle a été en augmentant très-rapidement, surtout vers le 19 juillet, à tel point que, le 20, tout d'un coup pour ainsi dire, cet angle est devenu très-obtus. Ce jour-là la queue semblait plutôt dirigée du côté du Soleil que du côté opposé. Cette incroyable variation dudit angle, si facile à suivre de jour en jour sur la carte de l'éminent observateur, est un fait nouveau; mais, malgré les apparences, il ne constitue pas une dérogation à la loi théorique suivant laquelle la direction de la queue, simple ou multiple, doit être, à l'origine, diamétralement opposée au Soleil ou du moins ne faire qu'un petit angle avec le rayon vecteur; il montre seulement que la Terre, vers le 20 juillet, a dû se trouver, non pas précisément dans l'espèce d'angle formé par la queue recourbée en arrière et le prolongement du rayon vecteur, mais très-près d'une telle position. Cette singulière occurrence nous permettra sans doute d'utiliser la carte de M. le Dr Heis lorsque les éléments de l'orbite seront bien fixés, pour examiner la

question très-délicate de savoir si la queue de cette comète était exactement située dans le plan de l'orbite ou si elle s'écartait de ce plan d'une manière sensible.

Si la queue a toujours paru mince et presque droite pendant le mois de juillet, c'est qu'elle a toujours été vue presque par la tranche et non par le plat, comme la comète de Donati. La théorie montre, en effet, que les queues des comètes sont plates, et ne développent leur courbure en s'étalant de plus en plus que dans le plan de leur orbite. Lorsque la Terre est très-voisine de ce plan, cette courbure disparaît totalement dans la perspective qui se peint pour nous sur la voûte céleste; alors la queue *paraît* sensiblement droite et d'une largeur à peu près uniforme ou très-peu croissante depuis la tête jusqu'à l'extrémité. Si la comète de M. Coggia est observée dans l'hémisphère austral, la courbure de la queue et son large épanouissement vers l'extrémité ne manqueront pas de se montrer à mesure que la Terre s'éloignera du plan de l'orbite, et si elle a plusieurs queues, ce qui est bien probable, elles cesseront alors de se projeter l'une sur l'autre. La théorie de la force répulsive rend parfaitement compte de tous ces phénomènes de la queue, ainsi que des détails si compliqués de la figure de la tête des comètes; mais une déviation très-sensible du plan de l'orbite, si elle était bien constatée, constituerait une véritable difficulté.

RECHERCHES SUR LA CUISSON DU PLATRE, SUR SA PRISE ET SUR LES CAUSES QUI L'ACTIVENT OU LA RALENTISSENT. — NOUVEAU PROCÉDÉ DE FABRICATION DES STUCS OU PLATRES DITS ALUNÉS. — CIMENTS A BASE DE PLATRE ET DE CHAUX;

Par M. Ed. LANDRIN.

Les premières recherches qui ont été faites sur la composition du plâtre et sur le mécanisme de sa prise sont dues à Lavoisier. L'illustre fondateur de la Chimie a publié deux Mémoires sur ce sujet : l'un, présenté à l'Académie des Sciences le 27 février 1765 ([1]), a trait à la nature essentiellement saline du gypse et à son affinité pour l'eau, lorsqu'il est cuit; le second a surtout pour objet l'étude des différentes espèces minérales de gypse, la variation de leur coefficient de solubilité par rapport à l'eau, en même temps qu'il contient les recherches de Lavoisier sur la production de l'acide sulfurique au moyen de la pierre à plâtre.

La solubilité du plâtre dans l'eau et l'affinité qu'il a pour ce liquide lorsqu'il a subi la cuisson sont les premiers indices qui aient fait soupçonner à Lavoisier la nature saline du plâtre. « J'entends par sel, dit-il, en effet, une substance capable de s'unir avec l'eau, qui a la propriété de s'y dissoudre, qui, privée de cette même eau par l'évaporation, se remontre de nouveau sous une forme saline, presque toujours régulière et propre à chaque sel. »

Puis, faisant remarquer plus loin qu'un sel est toujours

([1]) Ce Mémoire a été lu par Lavoisier, devant l'Académie des Sciences, à l'âge de vingt ans.

formé par la combinaison d'un acide et d'une base, il essaye de montrer, par une série d'expériences conçues avec cette méthode si claire qui lui est habituelle, quels sont l'acide et la base du gypse. C'est alors qu'il pense à décomposer le plâtre par le charbon; les vapeurs sulfureuses qui se dégagent et la formation du foie de soufre en présence de la potasse lui décèlent la présence de l'acide sulfurique. Quant à la présence de la chaux, il la démontre en décomposant par double réaction une dissolution de gypse dans l'eau au moyen de la potasse.

Mais Lavoisier ne s'arrête pas à une simple analyse : il lui importe en effet de reconstituer le gypse par synthèse pour bien montrer la justesse de ses observations. « J'ai donc pris de l'acide vitriolique concentré, dont le poids était à peu près double de celui de l'eau, et de la pureté duquel j'étais par conséquent sûr; je l'ai étendu d'eau, et j'y ai ajouté du carbonate de chaux jusqu'à ce qu'il ne fît plus effervescence : j'ai ainsi obtenu une sélénite qui est du véritable gypse. »

Le plâtre ainsi obtenu jouit des mêmes propriétés que le plâtre ordinaire. Se basant sur ce fait, Lavoisier fait voir qu'on pourrait fabriquer industriellement le plâtre : « Ce plâtre fabriqué à Paris, dit-il, reviendrait à 1 franc la livre. » Ce n'était pas là que le procédé aurait pu sembler pratique, le plâtre de nos carrières revenant environ de 8 à 10 francs la tonne.

C'est avec la même sagacité d'esprit que Lavoisier étudie la prise du plâtre : « Je prends du plâtre calciné, comme il a été dit ci-dessus, et qui durcit promptement avec l'eau; je le jette à grande eau dans une terrine ou dans un grand vase; chaque molécule de plâtre, en traversant la liqueur, reprend son eau de cristallisation et tombe au fond du vase sous la forme de petits filets brillants, visibles seulement avec une forte loupe; ces filets, séchés à l'air libre ou avec le secours d'une chaleur très-modérée, sont extrêmement

doux et soyeux au toucher. Si on les porte au microscope, on s'aperçoit que ce qu'on avait pris à la loupe pour des filets sont autant de parallélépipèdes extrêmement fins, comme ils ont été décrits plus haut, seulement beaucoup plus minces et beaucoup plus allongés. Le plâtre, dans cet état, n'est plus susceptible de prendre corps avec l'eau; mais si on les calcine de nouveau, ces petits cristaux reperdent leur transparence et leur eau de cristallisation, et deviennent un véritable plâtre aussi parfait qu'auparavant. On peut de cette façon faire successivement calciner et recristalliser le plâtre jusqu'à l'infini, et par conséquent lui rendre à volonté la propriété de prendre corps avec l'eau. »

Pour Lavoisier, la prise du plâtre est donc due à un enchevêtrement de cristaux de sulfate de chaux hydraté, qui se reconstituent au sein du liquide par l'union du sulfate de chaux anhydre et de l'eau. Depuis l'époque à laquelle ont été publiés ces mémoires jusqu'à nos jours, cette explication de Lavoisier a été admise par tous les chimistes et étendue aux phénomènes de la prise des ciments et des mortiers. Sauf quelques modifications à apporter à cette manière de voir, elle est la seule qui soit rationnelle, par cela même qu'elle est fondée sur l'observation et l'expérience.

Nous passerons sous silence le second Mémoire de Lavoisier, qui ne se rattache pas directement aux questions qui nous occupent, pour arriver aux Mémoires publiés par Payen en 1830 et relatifs aux mêmes sujets, mais traités cependant à un point de vue plus technique. Nous extrayons de son Traité de *Chimie industrielle* les principales conclusions de ses recherches jusqu'à présent admises dans la science et reproduites dans tous les ouvrages classiques de Chimie :

1° La prise du plâtre est due à une cristallisation de sulfate de chaux hydraté.

2° La température la plus basse à laquelle on peut cuire

le plâtre est de 80 degrés C.; la cuisson s'opère alors très-lentement, mais peut donner néanmoins de bonnes variétés de plâtre.

3° Une température de 110 à 120 degrés est suffisante pour enlever au plâtre toute son eau et le cuire complétement.

4° Le plâtre doit être en aussi petits morceaux que possible pour favoriser la dessiccation.

5° Le sulfate de chaux cuit vers 250 degrés ne s'hydrate plus que difficilement; à 300 ou 400 degrés, il perd complétement la propriété de s'hydrater ou de reprendre l'eau de cristallisation; il ressemble alors au sulfate de chaux anhydre qui se rencontre dans la nature, dont on ne peut obtenir un plâtre susceptible de se gâcher ni de faire prise avec l'eau. En chauffant à une température plus élevée, on parvient à fritter, puis à fondre le sulfate de chaux.

6° Le durcissement du plâtre par l'alunage est peut-être dû à la formation d'un sulfate double de potasse et de chaux.

Mes expériences personnelles sur la cuisson du plâtre et les différentes mises en pratique que j'ai été à même de voir chez les principaux industriels de Paris montrent que ces conclusions sont un peu générales et parfois même erronées; avant de les discuter complétement, il me paraît nécessaire d'exposer les résultats de mes propres recherches sur la cuisson et la prise du plâtre.

I. — *Cuisson du plâtre.*

Les différentes espèces de plâtre qui forment les assises des carrières de Paris et de ses environs peuvent se rapporter à quatre types principaux :

1° Le *banc blanc,* qui est du plâtre compacte à grains serrés, très-blanc, comme son nom l'indique, et formé de sulfate de chaux presque pur;

2° Le *banc cheveux,* qui comprend des cristaux de gypse agglomérés, toujours souillés par une légère couche de carbonate de chaux qui sépare les cristaux accolés;

3° Le *banc Mouton,* qui paraît être un mélange des deux bancs précédents;

4° Le *banc Marabais,* qui se trouve presqu'à la surface du sol, et dont la composition essentiellement variable est toujours caractérisée par la présence du carbonate de chaux en quantité assez notable.

Pour fabriquer les différentes sortes de plâtre commercial, l'industriel emploie l'une ou l'autre de ces variétés de gypse; dans les carrières où l'on ne fabrique que du plâtre commun, on se sert indifféremment de tous les plâtres. Nous verrons cependant plus loin qu'un choix de ces variétés dans la confection des fours aurait une très-grande importance. Nous n'avons pas à décrire ici les fours qui sont actuellement employés pour la cuisson du plâtre depuis un temps immémorial; ces fours sont défectueux à tous les points de vue : la perte considérable de calorique qu'ils entraînent, le temps très-long de la cuisson, le mélange du charbon et du plâtre qui souille le mortier et détermine dans la cuisson la formation du sulfure de calcium éminemment défavorable à la prise ultérieure du plâtre, l'inégalité de cuisson de toute la masse, font de ces procédés actuellement employés pour la fabrication des plâtres communs des procédés plus qu'insuffisants et très-peu en rapport avec les progrès actuels de l'industrie.

Aussi les plâtres ainsi préparés, et de plus presque toujours mal appliqués, donnent des enduits qui favorisent la nitrification, attirent l'humidité, se soulèvent et tombent en morceaux au bout d'un petit nombre d'années.

Il n'en est pas de même des plâtres à mouler, qui sont fabriqués avec soin et donnent de très-beaux résultats au point de vue pratique. Ces plâtres sont toujours cuits en vase clos, et par conséquent exempts des impuretés qui

souillent le plâtre ordinaire; ils ne contiennent pas de sulfure de calcium et donnent des enduits qui résistent bien aux agents atmosphériques. La température à laquelle ils sont cuits étant en relation avec la vitesse de leur prise, il importait d'examiner l'influence qu'exerce la chaleur dans la cuisson du plâtre : c'est le premier sujet qui a dû fixer mon attention.

Les plâtres sur lesquels j'ai opéré appartenaient au banc blanc, variété la plus souvent employée à cause de sa blancheur; les échantillons ont été cuits à diverses températures notées avec soin, et pendant des temps variables. Les résultats obtenus sont les suivants :

Entre 100 et 150 degrés, les plâtres se déshydratent lentement et donnent, dans l'espace de vingt à vingt-quatre heures, des plâtres dont la prise est relativement assez lente. Si l'on gâche 60 centimètres cubes de ces plâtres avec 40 centimètres cubes d'eau, le plâtre fait prise en neuf ou dix minutes; gâchés avec le minimum d'eau, les plâtres obtenus sont très-durs.

Entre 150 et 250 degrés, les plâtres se déshydratent plus vite, et il importe de les laisser moins longtemps au four (seize à dix-huit heures suffisent); ils donnent alors les mêmes résultats que les plâtres cuits entre 100 et 150 degrés, tout en ayant une tendance à prendre plus vite.

Les plâtres cuits de 300 à 400 degrés prennent encore, contrairement à l'opinion émise par Payen; ils prennent d'autant moins vite qu'ils sont cuits plus rapidement; 60 centimètres cubes de plâtre et 40 centimètres cubes d'eau font prise en quatre ou cinq minutes, si le plâtre est cuit en une heure. Avec le minimum d'eau, la prise est instantanée et le mortier est très-dur. Il est très-important de faire remarquer que le plâtre cuit de cette manière et laissé longtemps en magasin subit une transformation moléculaire; sans varier de poids, et par conséquent sans reprendre son eau de cristallisation, il acquiert la pro-

priété de reprendre moins vite, la prise étant presque normale.

Si l'on pousse la cuisson du plâtre vers 400 degrés pendant plus d'une heure, les plâtres obtenus donnent des mortiers de moins en moins durs; néanmoins les plâtres chauffés à cette température font vivement prise, tout en donnant des mortiers facilement rayés par l'ongle. Cuit au rouge sombre, le plâtre se déshydrate complétement, mais fait encore prise en donnant des mortiers de qualité très-inférieure; ce n'est qu'au rouge-cerise, température à laquelle le plâtre commence à se fritter, qu'il perd la propriété de s'unir avec l'eau. M. Boussingault ayant montré que le plâtre peut subir une véritable dissociation à cette température, j'ai cherché dans quelles conditions elle s'effectuait. $33^{gr},405$ de sulfate de chaux chimiquement pur ont été chauffés pendant trente minutes : j'ai observé seulement une perte de 3 milligrammes à la calcination. Il est peu probable que cette faible différence soit la cause d'un tel changement de propriétés; il est plutôt dû à une transformation moléculaire produite par l'excès de température, transformation qui fait perdre au plâtre une partie de ses propriétés.

En résumé, le meilleur plâtre à mouler s'obtiendra entre 100 et 300 degrés, la durée de la cuisson étant de douze à vingt heures. Ces résultats sont atteints industriellement au moyen des fours dits *à boulanger*, dont la température varie de 120 à 150 degrés, ou bien à l'aide de fours à réverbère, dont la température monte à 300 degrés; ce maximum n'est atteint que pendant une ou deux heures, le reste de la cuisson s'effectuant de 100 à 120 degrés. Au point de vue de la prise, les fours à boulanger paraissent préférables aux fours à réverbère; les plâtres qu'ils donnent prennent en dix à douze minutes, tandis que les plâtres cuits dans les seconds prennent de six à sept minutes, l'essai étant fait, comme nous l'avons indiqué plus

haut, avec $\frac{2}{5}$ d'eau en volume pour $\frac{3}{5}$ de plâtre; mais, en revanche, les plâtres cuits dans les fours à réverbère deviennent plus durs.

Lorsqu'on soumet à l'analyse les plâtres produits par l'industrie, on est frappé de la quantité d'eau qu'ils renferment encore. Les analyses suivantes en donnent un exemple, en même temps qu'elles montrent la composition des différents bancs de plâtre dont nous avons parlé plus haut :

Analyses de plâtres cuits (carrières d'Argenteuil).

	BANC				PLATRE A MOULER	
	Blanc.	Cheveux.	Mouton.	Marabais.	N° 1.	N° 2.
Eau	7,10	7,50	7,67	7,67	7,94	7,92
Sulfate de chaux	92,56	89,78	90,37	87,99	89,60	90,01
Carbonate de chaux	0,32	2,37	1,80	4,34	1,73	1,99
Carbonate de magnésie	//	0,05	0,06	traces.	traces.	0,03
Silice	0,02	0,30	0,10	traces.	0,73	0,25

C'est sans aucun doute à cette proportion d'eau que le plâtre contient encore qu'il doit la propriété de ne pas faire prise instantanément avec l'eau; en effet, les plâtres cuits vers 400 degrés, température où ils se déshydratent complétement, font immédiatement prise. Une telle cuisson serait donc un obstacle complet à tout emploi ultérieur du plâtre.

II. — *Prise du plâtre. — Causes qui l'activent ou la ralentissent.*

Lorsqu'on mélange de l'eau et du plâtre cuit en proportions convenables, on obtient un mortier qui fait prise en peu de temps et dont la dureté est en rapport avec la manière dont on l'a préparé. Nous avons vu que Lavoisier

n'hésitait pas à rapporter ce phénomène à une combinaison de l'eau et du plâtre qui déterminait de nouveau une formation de gypse cristallisé, dont les cristaux en s'enchevêtrant formaient une masse solide douée d'une grande résistance. Gay-Lussac et plusieurs autres chimistes admettaient de plus qu'il existe un certain rapport entre la résistance du mortier et celle de la pierre à plâtre qui lui a donné naissance; cette opinion, vraie jusqu'à un certain point dans le cas du plâtre provenant du banc blanc, par exemple, qui correspond aux couches les plus dures de la carrière et qui fournit les meilleures variétés de plâtre, n'est pas cependant exactement rigoureuse dans sa généralité.

Quant à Payen, il admettait l'explication de Lavoisier, tout en s'appuyant sur une série d'expériences dont l'interprétation laisse quelquefois à désirer. D'après lui, la solidité du plâtre serait due à un phénomène tout mécanique, et ne correspondrait jamais à une composition chimique parfaitement définie. Pour pouvoir discuter ces opinions avec fruit, il importe d'exposer les résultats de mes expériences, expériences sur lesquelles je me suis appuyé pour donner une nouvelle théorie de la prise du plâtre.

Suivant moi, la prise du plâtre peut être divisée en quatre temps :

1° Le plâtre cuit prend au contact de l'eau et en s'unissant avec ce liquide une forme cristalline.

2° Le plâtre se dissout partiellement dans l'eau qui se sature ainsi de ce sel.

5° Une partie du liquide s'évapore, par le fait de la chaleur dégagée dans la combinaison chimique; un cristal se forme et détermine la cristallisation de toute la masse par un phénomène qui paraît analogue à ce qui se passe quand on jette une parcelle de sulfate de soude dans une solution sursaturée de ce sel.

4° Le maximum de dureté est atteint quand le plâtre a perdu assez d'eau pour correspondre exactement à la formule $SO^3CaO, 2HO$, ce maximum étant du reste en relation avec la quantité d'eau ajoutée au plâtre pour le transformer en mortier.

Je me suis rendu exactement compte de ces différentes phases en plaçant du plâtre sur le porte-objet du microscope, et en examinant les différentes métamorphoses qui ont lieu au contact du plâtre et du liquide jusqu'au moment de la prise. Cette explication, en faveur de laquelle je donnerai, du reste, plus loin de nouveaux arguments, n'est pas particulière au plâtre, et peut certainement être étendue aux mortiers, aux ciments, aux sels anhydres, et, en général, à tous les corps pouvant s'unir à l'eau en proportions définies. On peut la vérifier dans un cours en versant de l'eau sur du carbonate de soude anhydre : une partie du sel se dissout, tandis que l'autre partie se solidifie, grâce à l'enchevêtrement des cristaux, et fait prise assez fortement pour maintenir l'agitateur au fond du verre, absolument comme le ferait un mélange de plâtre cuit et d'eau.

Il était intéressant de montrer que le phénomène chimique déterminait bien une évaporation partielle et presque instantanée du liquide; pour cela, on a imaginé la vérification suivante, qui montre en même temps ce qui a lieu pendant le quatrième temps de la prise.

Le 21 mars 1874, à $2^h 50^m$, on a mélangé 23^{gr}, 358 de plâtre et 10 grammes d'eau. A 3 heures, le plâtre a fait prise, et le poids de toute la masse est de 33^{gr}, 100; il s'est donc évaporé, en dix minutes, 0,258 d'eau, cette première évaporation étant déterminée, comme nous venons de le dire, par la combinaison chimique.

Le même jour, à 4 heures, le poids est devenu	...	32,623
Le 24 mars,	» ...	29,218
Le 31 mars,	» ...	27,290
Le 8 avril,	» ...	27,283

A partir de ce moment, le plâtre ne perd plus d'eau; en le calcinant, on trouve 5,715 de perte, représentant l'eau combinée. Or, en déterminant par les équivalents la proportion d'eau contenue dans 27^{gr}, 283 de plâtre (SO^3CaO, 2HO), on trouve 5,710, ce qui montre bien que la dessiccation a été terminée quand le plâtre est revenu à sa composition primitive.

Le maximum de prise étant atteint lorsque le plâtre sec contient environ 20 pour 100 d'eau, il faudrait en ajouter théoriquement 12 pour 100 au plâtre à mouler ordinaire, puisque j'ai montré que ce dernier en contient 8 pour 100 à l'état normal.

Or, pour faire une pâte avec de l'eau et une poudre inerte, comme le plâtre cru, la quantité minimum à ajouter est de 33 pour 100 : c'est donc 20 pour 100 de liquide qu'on ajoute en trop.

Dans la pratique, ce chiffre minimum est considérablement dépassé, à cause de la rapidité de la prise qui s'effectuerait dans ce cas en quelques minutes : aussi les plâtres ordinaires sèchent lentement et quelquefois même ne sèchent pas du tout, surtout si les conditions climatologiques sont contraires à la dessiccation. C'est là, du reste, une observation pratique; les maçons savent bien qu'ils ont tout avantage à appliquer leur plâtre par un temps très-sec.

Outre l'inconvénient que présentent ces plâtres humides pour leur dessiccation ultérieure, le volume plus considérable que leur donne la masse liquide détermine une porosité considérable du plâtre lorsque l'eau s'évapore, et, par suite, favorise éminemment la nitrification dans les lieux humides et soumis au contact des émanations ammoniacales. Il y a donc un double inconvénient à noyer ces plâtres dans l'eau, comme on le fait malheureusement d'une manière constante dans la pratique; cet inconvénient, joint encore à la mauvaise qualité des plâtres ordi-

naires, fait de cette matière un enduit qui ne peut être employé utilement dans les travaux d'art.

Si, maintenant, nous revenons aux expériences de Payen, nous pourrons facilement rendre compte de leur théorie. La première expérience, celle qu'il considère comme fondamentale et qu'il propose d'appliquer à la détermination des bonnes qualités d'un plâtre, est la suivante : « Si, après avoir gâché avec la quantité d'eau (1 volume pour 1 volume de plâtre fortement tassé) qui procure la bouillie de consistance usuelle, on laisse commencer la prise (ce qui arrivera au bout de dix minutes environ), et qu'alors on ajoute un volume d'eau égal au premier, en agitant, on obtiendra une bouillie claire très-fluide; celle-ci, après un repos de deux ou trois minutes, commencera à prendre pour la deuxième fois. On pourra délayer avec un troisième volume d'eau et obtenir une troisième prise, délayer encore deux fois successivement et obtenir une quatrième et une cinquième prise en masse. On voit donc bien que l'hydratation, la cristallisation et la solidification se sont opérées graduellement; car si l'on n'eût pas brisé les première, deuxième, troisième et quatrième cristallisations, on aurait eu chaque fois une prise plus solide que la prise suivante. La première prise abandonnée aux efforts spontanés aurait donné une cristallisation très-compacte et la prise plus solide; de là on déduit un moyen simple d'essayer la qualité des plâtres cuits. »

Or, la bonne prise d'un plâtre ne dépendant que de la quantité d'eau qu'on y ajoute, l'expérience de Payen ne prouve absolument rien à cet égard. En ajoutant de l'eau trois ou quatre fois, l'opérateur rend ses plâtres de plus en plus mauvais et finit par ne plus avoir qu'une simple dissolution de sulfate de chaux dans l'eau, cette dissolution étant dès lors trop étendue pour que la sursaturation puisse avoir lieu. Si l'explication de Payen était juste, on devrait, en remuant constamment du plâtre et de l'eau, en empê-

cher la prise puisqu'on détruit à chaque instant la cristallisation; or c'est ce qui n'a jamais lieu, attendu que le plâtre prend toujours dans ces conditions, quelle que soit la manière dont on l'agite. Le procédé qu'il propose n'est donc pas juste et ne saurait donner des indices certains sur la valeur industrielle d'un plâtre; il est, du reste, complétement délaissé dans la pratique.

Payen a remarqué, en outre, que le plâtre comprimé prend plus vite que le plâtre ordinaire et devient plus dur: cette expérience vient corroborer ce que nous avons dit. La compression détermine, en effet, comme l'a bien remarqué Payen, une perte d'eau très-sensible; par suite, la cristallisation se fait plus vite, et la porosité du plâtre obtenu étant moins grande, le mortier est plus solide. En somme, on se trouve en face du dilemme suivant :

En ajoutant le minimum d'eau, on obtient une prise trop rapide et, par suite, un travail difficile; en ajoutant trop d'eau, on n'obtient pas de plâtre dur.

Ce dilemme a été résolu depuis longtemps dans la pratique : 1° en fabriquant par des procédés particuliers des plâtres dits *stucs* ou *plâtres alunés,* faisant prise très-lentement, et auxquels on peut ajouter par conséquent le minimum d'eau; 2° en ajoutant aux plâtres des matières solubles dans l'eau qui, s'interposant entre les cristaux, empêchent pendant quelque temps la cristallisation de se propager dans toute la masse et retardent ainsi la prise. Ces matières sont nombreuses : nous citerons notamment les solutions de gélatine, de gomme, de dextrine, la glycérine, le glucose, la poudre de guimauve, etc. Fait assez singulier, les matières inertes, comme le sulfate de baryte, le talc, l'oxyde de fer, la silice, etc., ne remplissent pas le même but : elles diminuent la solidité des matériaux sans produire d'effet utile.

Les stucateurs ont souvent besoin dans leurs travaux de déterminer de nouveau, à un moment donné, la prise in-

stantanée de leurs plâtres; ils y arrivent ordinairement en plaçant à la surface du mortier du sel de cuisine. Il se passe dans ces circonstances un phénomène bien facile à comprendre et qui vient vérifier notre théorie. Placé à la surface du mortier, le sel, qui est une substance très-hygrométrique, attire l'eau du mortier; la sursaturation a lieu et le plâtre peut alors faire prise. Cette explication est tellement évidente que toute substance hygrométrique peut jouer le même rôle; c'est ce que nous avons vérifié, par exemple, avec le carbonate de soude anhydre, le sulfate de cuivre anhydre, etc.

Il peut encore arriver que dans la fabrication du plâtre on obtienne des plâtres trop cuits et ne faisant plus prise; leur cristallisation pourra alors être déterminée par leur mélange avec des plâtres ordinaires; la prise de ces derniers, se propageant dans toute la masse, déterminera la prise du mortier par un phénomène de sursaturation.

Cette expérience peut être encore rendue plus saisissante de la manière suivante : deux masses, l'une de plâtre ordinaire et l'autre de plâtre trop cuit, sont mélangées avec de l'eau à consistance de pâte; si l'on vient à les juxtaposer, leur simple contact suffit pour déterminer la prise immédiate des deux plâtres.

Nous pensons donc, en présence de tous ces faits, qu'il est rationnel d'admettre notre théorie sur la solidification du plâtre; dans tous les cas, elle présente l'immense avantage de rendre compte de tous les phénomènes observés jusqu'ici sur les variations de prise du plâtre.

III. — *Plâtres alunés, stucs ou ciments anglais.*

Nous avons dit précédemment que certaines variétés de plâtre travaillées d'une manière spéciale et désignées sous le nom de *plâtres alunés, stucs* ou *ciments anglais,* ont la propriété de prendre lentement au contact de l'eau, la

durée de la prise variant de douze à seize heures. Ces plâtres, qui sont fabriqués en France et surtout en Angleterre, deviennent excessivement durs et susceptibles, au bout d'un certain temps, lorsqu'on les a mélangés avec des matières colorantes (noir de fumée, ocres, oxyde de cuivre, minium, jaune de chrome, etc.), d'être polis, et d'imiter à s'y méprendre les plus beaux marbres. De pareils résultats peuvent être atteints, du reste, avec des plâtres à mouler, gâchés avec des solutions de gélatine qui retardent leur prise, mais qui cependant ont encore l'inconvénient d'augmenter la proportion d'eau contenue dans le plâtre.

Ce premier point étant atteint, l'art du stucateur consiste surtout dans un mélange harmonieux des couleurs, et dans la disposition artistique des noyaux qui forment le centre des marbrures.

Les procédés varient avec les stucateurs; le plus souvent l'ouvrier stucateur dispose sur une table de marbre un certain nombre de plâtres gélatinés ou de ciments alunés; il colore chacune des masses à l'aide d'une teinte uniforme (rouge, jaune, bleu), puis il les mélange de manière à obtenir un plâtre de nuances variées et se fondant le plus possible les unes dans les autres. Il atteint ce résultat en façonnant sa pâte absolument comme le ferait un boulanger.

Pendant ce temps, un aide façonne de petites boules de plâtre diversement colorées et roulées pendant quelque temps dans le plâtre ordinaire, de manière à augmenter leur volume; ces boules sont destinées à former les centres de marbrure. Ce premier travail, qui est le plus long, étant terminé, l'ouvrier applique alors sur le mur, préalablement recouvert d'un crépi de plâtre dur, la masse de plâtre, et dispose les noyaux de place en place. Il ne reste plus qu'à déterminer la dessiccation et la prise au moyen du sel ou simplement en abandonnant le travail à l'air. Les surfaces sont polies d'abord au moyen de la meule, puis à l'aide de polissoirs et de talc; on imite ainsi

les marbres les plus beaux et les plus variés. Comme exemple remarquable de ce travail, nous citerons les colonnes de la nef de l'église de la Trinité, qui ont été entièrement construites par ce procédé.

L'art du stucateur exige donc l'emploi de plâtres faisant lentement prise; de là l'emploi des plâtres alunés, sur la fabrication desquels nous allons maintenant revenir.

La plupart des livres de Chimie enseignent que pour préparer ces ciments on fait cuire la pierre à plâtre une première fois, qu'on la plonge dans une solution contenant 10 à 12 pour 100 d'alun pendant quelques minutes, et que le plâtre cuit à nouveau vers le rouge sombre acquiert les propriétés nouvelles dont nous avons parlé plus haut. Les causes de ces modifications dans les propriétés du plâtre étant restées jusqu'ici inconnues, j'ai cherché à me rendre compte des conditions dans lesquelles a lieu la fabrication, et j'ai été ainsi amené à y introduire des modifications importantes.

Payen, qui connaissait la manipulation des plâtres alunés, pensait que la dureté de ces plâtres était due à la formation d'un sulfate double de chaux et de potasse, ces cristaux étant englobés dans un précipité d'alumine. Pour vérifier cette hypothèse, j'ai d'abord soumis les plâtres alunés à l'analyse. Les résultats obtenus sont les suivants :

	CIMENT français.	CIMENT ANGLAIS		STUC.
		N° 1.	N° 2.	
Sulfate de chaux.....	96,75	98,19	98,02	98,55
Carbonate de chaux..	1,05	0,41	0,37	0,36
Silice...............	0,72	"	0,42	0,51
Eau	1,48	1,45	1,19	1,08

En examinant les chiffres qui précèdent, on est tout sur-

pris de voir que ces plâtres alunés sont presque complétement purs, exempts d'alumine et de potasse et, de plus très-bien cuits; la petite proportion d'eau qu'ils contiennent est certainement de l'eau hygrométrique.

Or, en nous rappelant ce que nous avons dit sur la cuisson du plâtre, on ne peut rapporter la lenteur de la prise dans ce cas à la déshydratation complète du gypse, puisque nous avons vu que les plâtres complétement déshydratés vers 400 degrés prennent au contraire plus vite que les autres. Le phénomène est donc dû à une action chimique s'exerçant entre les éléments mis en présence; en un mot, *les sulfates d'alumine et de potasse réagissent sur la pierre à plâtre pour transformer tout le carbonate de chaux en sulfate de chaux*. Cette interprétation admise, il était nécessaire de la vérifier expérimentalement. L'action de l'alun étant due seulement à la présence de l'acide sulfurique combiné, j'ai d'abord pensé à faire réagir sur le plâtre un certain nombre de sulfates solubles.

Mes premiers essais furent faits avec des mélanges de plâtre et de sulfate d'alumine, de soude, de potasse, d'ammoniaque, etc.; ils ne furent pas très-heureux. Je ne tardai pas à m'apercevoir de mon insuccès en pensant, comme je l'ai en effet montré, que le plâtre doit perdre une certaine proportion d'eau pour sécher. Or les sulfates employés en excès conservaient ou reprenaient facilement une grande quantité d'eau de cristallisation et d'eau hygrométrique, qui ne me permettait pas d'atteindre le maximum de dureté.

Rectifiant alors les doses en n'offrant au plâtre que la quantité exacte de sulfate nécessaire pour saturer le carbonate de chaux, j'obtins des résultats plus satisfaisants. Les plâtres prenaient lentement et devenaient très-durs. Enhardi par ce premier succès, je ne tardai pas à penser que l'acide sulfurique seul pourrait bien jouer le même rôle. Mes expériences furent disposées de la manière suivante : du plâtre cuit fut mêlé à une certaine quantité

d'eau et d'acide sulfurique pendant quelques minutes (les proportions du mélange variant à chaque expérience); le plâtre, en sortant du liquide, était mis à égoutter, puis on le soumettait à la cuisson vers le rouge sombre pendant deux ou trois heures.

Dans tous les cas où l'acide sulfurique fut employé en quantité suffisante pour saturer le carbonate de chaux, ou même en léger excès, on obtint des plâtres prenant très-lentement en dix ou douze heures, devenant ensuite très-durs, et ayant en un mot les propriétés des plus beaux stucs.

L'expérience ayant vérifié mes présomptions, il restait un dernier pas à faire, remplacer les deux opérations par une seule cuisson. A cet effet, j'ai trempé directement les plâtres crus dans de l'eau contenant 8 à 10 pour 100 d'acide sulfurique; le contact a duré environ un quart d'heure, après quoi les plâtres ont été calcinés.

Les meilleurs résultats ont été atteints : non-seulement on a obtenu des stucs de première qualité, au point de vue de la prise et de la dureté, mais encore, grâce à la dissociation d'un petit excès d'acide sulfurique, les matières organiques qui se trouvent toujours en petites quantités dans les plâtres sont brûlées, et les plâtres obtenus, au lieu de la couleur grisâtre de presque tous les stucs, sont d'une blancheur exceptionnelle.

Dans cette préparation, il est important de faire remarquer qu'il faut chauffer suffisamment les plâtres pour chasser tout l'acide sulfurique (la moindre trace de cet acide suffisant pour altérer les propriétés du plâtre en le rendant très-hygrométrique); cependant il est nécessaire de ne pas dépasser la température à laquelle le plâtre se fritte. La meilleure température pour cette cuisson varie de 600 à 700 degrés; l'ouvrier chargé d'une telle fabrication doit donc s'assurer de temps en temps de la température du four au moyen d'un pyromètre.

En résumé, l'alunage du plâtre se réduit à la seule action de l'acide sulfurique sur le carbonate de chaux; les plâtres ayant subi ce traitement acquièrent la propriété, quand ils sont cuits au rouge, de ne plus faire prise instantanément avec l'eau, contrairement à ce qui a lieu pour les plâtres ordinaires. Ces données étant admises, je me suis préoccupé de remplacer l'emploi de l'acide sulfurique par celui de l'acide chlorhydrique, qui serait plus économique; on pouvait ainsi former du chlorure de calcium facile à dissoudre dans l'eau. La pratique de ce procédé nous a donné de mauvais résultats; les plâtres ne pouvaient être complétement débarrassés du chlorure de calcium et restaient hygrométriques.

Nous avons déjà montré comment on peut expliquer la prise instantanée des plâtres ordinaires; il nous reste à examiner pourquoi l'alunage ou la sulfatation des plâtres ordinaires retarde leur prise.

Si l'on admet que par la cuisson à une température assez élevée le gypse perd une partie de son affinité pour l'eau, la combinaison ne pourra plus avoir lieu immédiatement par le mélange du plâtre sulfaté et de l'eau; l'action chimique étant très-lente, il en sera de même pour la dessiccation et la prise sera retardée. Ce n'est que plus tard, lorsque l'eau se sera évaporée partiellement dans l'atmosphère, que la solution pourra se sursaturer; alors seulement le plâtre fera prise, conformément à ce que nous avons déjà établi.

Si l'hypothèse que nous venons d'émettre est vraie, on pourra déterminer immédiatement la prise du plâtre en le chauffant légèrement, lorsqu'il vient d'être gâché; or, dans ce cas, l'expérience est conforme à la théorie. On pourra encore arriver au même résultat en mélangeant des plâtres à prise lente avec des plâtres à prise ordinaire; dans tous les cas, le bon plâtre détermine un commencement de prise qui se transmet dans toute la masse, abso-

lument comme nous l'avons montré pour les plâtres trop cuits et ne faisant plus du tout prise ([1]).

Enfin, en gâchant du plâtre avec de l'eau chaude, le liquide s'évaporant plus vite détermine encore une prise plus rapide du plâtre. Il y a donc une analogie complète entre les phénomènes de prise des plâtres ordinaires et des plâtres sulfatés; la seule différence consiste dans une perte d'affinités chimiques produites par un excès de température; cette différence se retrouve, du reste, naturellement pour l'anhydrite, sulfate de chaux anhydre, ne faisant dans aucun eas prise avec l'eau.

IV. — *Influence de la chaux dans la prise du plâtre. Ciments à base de plâtre et de chaux.*

Lorsqu'on chauffe le plâtre à une température assez élevée, il perd, comme nous l'avons vu, la propriété de faire prise au contact de l'eau. Nous avons démontré plus haut qu'il est impossible de rapporter ces faits à la dissociation du plâtre; il nous faut maintenant examiner s'ils ne sont pas dus à une dissociation partielle du carbonate de chaux. Cette dissociation ayant lieu à une température plus basse que celle du sulfate de chaux, il arrive fréquemment que dans la cuisson du plâtre le carbonate de chaux se décompose : les plâtres deviennent alors légèrement alcalins.

Pour examiner l'influence de la chaux sur la prise du plâtre, j'ai mélangé en diverses proportions la chaux et le plâtre; dans tous les cas, j'ai obtenu des plâtres à prise très-régulière et devenant excessivement durs en un espace

---

([1]) Le même résultat est obtenu par l'emploi des agents hygrométriques qui déterminent la sortie de l'eau, comme nous l'avons dit plus haut.

de temps très-court, la durée de la solidification étant en moyenne de deux à trois heures. Ces plâtres jouissent de l'immense avantage de durcir très-vite, de résister infiniment mieux à l'humidité que les plâtres ordinaires, et de prendre naturellement un très-beau poli. Pour cette raison, ils nous paraissent appelés à jouer un rôle très-important dans la construction, surtout lorsqu'il s'agira de faire des enduits légers et à prise très-rapide.

Les proportions de chaux que l'on peut ainsi mélanger au plâtre sont éminemment variables; j'ai pu obtenir des ciments contenant jusqu'à 75 pour 100 de chaux, d'une densité très-faible et relativement encore très-durs. Dans la pratique, ces limites ne devront pas être atteintes, et les meilleurs mélanges à utiliser seront ceux qui ne contiendront pas plus de 10 pour 100 de chaux.

L'explication des qualités de ce ciment se déduit naturellement de mes expériences. La chaux dégage, en effet, au contact de l'eau une quantité de chaleur considérable; cet excès de température sert dans ce cas à évaporer la quantité d'eau qui n'est pas nécessaire à la reconstitution du sulfate de chaux à 2 équivalents d'eau, et détermine ainsi une dessiccation rapide. De plus, l'acide carbonique de l'air, en carbonatant peu à peu la chaux en excès, ne peut qu'augmenter la solidité et la durée des constructions faites avec ces ciments.

La chaux exerçant un rôle aussi efficace dans les constructions qui ont le plâtre pour base, il en découle immédiatement une observation importante pour la cuisson des plâtres ordinaires. On sait, en effet, que dans une telle cuisson les plâtres placés à la base du four supportent une température bien plus élevée que les différentes parties placées loin du foyer. Il y aurait évidemment grand intérêt à placer près de la source calorifique les plâtres du banc Marabais, c'est-à-dire les plâtres qui contiennent du carbonate de chaux. La dissociation du carbonate de chaux

entraînerait la production de la chaux, et, par suite, communiquerait au plâtre ainsi fabriqué des propriétés toutes spéciales.

SUR LA DÉCOUVERTE D'UN GISEMENT DE BISMUTH EN FRANCE ET SUR QUELQUES MINÉRAUX TROUVÉS DANS CE GISEMENT.

Par M. Ad. CARNOT.

Le bismuth est l'un des métaux les plus rares parmi ceux que nous utilisons. Ses minerais n'ont été rencontrés que dans un petit nombre de localités à l'étranger; on n'avait pas jusqu'à présent signalé leur existence sur le sol français. La Saxe a eu pendant longtemps le monopole à peu près exclusif de leur exploitation; aussi le prix du métal fut-il, à diverses époques, soumis à des fluctuations énormes : après avoir valu 11 francs seulement, il s'éleva, en 1869, jusqu'à 55 francs le kilogramme, et pendant la guerre de 1870 il devint presque inabordable, même pour les usages médicaux. Le retour de semblables crises est sans doute moins à redouter aujourd'hui, grâce à la mise en exploitation de mines de bismuth dans l'Amérique du Sud; mais le danger serait bien plus sûrement écarté si notre pays lui-même venait à prendre sa part dans la production du métal. C'est avec l'espérance d'un résultat si désirable que je viens annoncer à l'Académie la découverte d'un gisement de bismuth dans le centre de la France.

Il ne me semble pas utile de faire connaître ici les circonstances de cette découverte, ni la part qu'il m'a été donné d'y prendre, avec M. Vény, conducteur des Ponts et Chaussées dans la Corrèze. Je me bornerai à dire que les travaux de recherches furent entrepris en 1867 sur un

affleurement quartzeux, où l'on ne rencontrait tout d'abord que du wolfram, du mispickel et quelques minéraux arséniatés et phosphatés; ils aboutirent, au bout de deux ans, à la découverte des premiers minerais de bismuth. Depuis ce temps, les recherches ont été plusieurs fois interrompues pour des causes diverses; mais elles ont été reprises avec persévérance et elles ont déjà donné quelques résultats intéressants.

Le gîte est situé près de Meymac (Corrèze), au sud et sur l'une des ramifications de la chaîne granitique qui sépare les bassins de la Vienne et de la Creuse de celui de la Dordogne et de ses affluents. Le sol de la montagne où ont été commencés les travaux est formé d'un granite porphyroïde, à mica noir et à grands cristaux de feldspath, renfermant des nids de tourmaline radiée, granite peu solide et profondément raviné par les eaux. Le filon quartzeux qui renferme les minerais apparaît au travers d'une roche granitoïde à grain fin, à mica blanc, devenant par places verdâtre et onctueuse au toucher.

De nombreuses espèces minérales ont été trouvées dans les affleurements de ce filon. Le *wolfram* s'est présenté en masses importantes près du sol; il a peu à peu fait place à du *tungstate de chaux* et à de l'*acide tungstique hydraté*. Le *bismuth* s'est montré sous différentes formes, notamment à l'état de métal *natif*, de *sulfure*, d'*oxyde* et d'*hydrocarbonate*. Ces minerais étaient accompagnés de *mispickel* en abondance, avec quelques mouches de *molybdène sulfuré*, et aussi de *pyrite martiale* et d'*oxyde de fer hydraté*. Je dois enfin signaler quelques minéraux du *plomb* : le *carbonate*, le *sulfate*, le *chlorophosphate* et le *molybdate*. Quelques-uns de ces minéraux diffèrent sensiblement, par leurs caractères extérieurs et par leur composition chimique, des espèces précédemment connues, et mériteront à ce titre une description spéciale.

J'indiquerai d'abord, en peu de mots, le mode de traitement qui a été suivi pour l'extraction du bismuth.

De tous les minéraux du bismuth, l'hydrocarbonate est le seul qui ait été trouvé en quantité un peu considérable dans les travaux exécutés jusqu'à présent, à peu de distance de la surface du sol. Il résulte, sans aucun doute, de l'altération du sulfure, et c'est cette dernière espèce de minerai que l'on doit s'attendre à rencontrer, en proportion dominante, à une plus grande profondeur; mais il ne pouvait être question tout d'abord que de l'utilisation du minerai oxydé.

L'analyse fait reconnaître dans ce minerai la présence d'une faible quantité d'arsenic, d'antimoine, de plomb, de fer et de chaux; il est, en outre, mêlé de gangues pierreuses, quartz et silicates divers. Après quelques expériences de laboratoire, j'ai cru devoir renoncer entièrement aux procédés de réduction directe par la voie sèche, comme donnant lieu à des pertes beaucoup trop grandes, et je me suis arrêté à la méthode suivante.

On attaque par l'acide chlorhydrique le minerai cassé au marteau et réduit en sable très-grossier. Le résidu inattaqué est soumis à une deuxième opération semblable, puis à une troisième, d'où il sort complétement épuisé. Dans la marche régulière du traitement, l'acide est employé d'abord à cette dernière attaque, puis à la seconde, et enfin à la première sur le minerai brut. On favorise son action en remuant la matière avec une spatule de bois et en chauffant très-doucement dans des vases de terre. Il arrive à être presque saturé par les oxydes métalliques qu'il dissout, tandis que, de l'autre côté, après cet épuisement méthodique, le résidu à rejeter ne renferme plus une proportion appréciable de bismuth, ni sous la forme d'oxyde inattaqué, ni sous celle de dissolution retenue entre les fragments du sable stérile.

On filtre la liqueur de chlorure, qui est à peine légère-

ment acide, puis on y introduit des barreaux de fer, qui précipitent la totalité du bismuth à l'état de poudre noire et pesante. On le sépare de la solution, chargée de sels de fer, sans laisser à ceux-ci le temps de se peroxyder par l'action de l'air ni de produire un dépôt. On le lave avec de l'eau pure, on le reçoit et on le comprime dans un linge sous forme de boudins, qu'on sèche rapidement dans une étuve, afin d'éviter que le métal humide et très-divisé, tel qu'il est obtenu par précipitation, subisse une oxydation notable.

La poudre sèche est ensuite très-fortement tassée dans un creuset de plombagine, qu'on achève de remplir avec du charbon grossièrement pilé; on couvre le creuset, puis on le chauffe progressivement dans un four de calcination pendant trois quarts d'heure, sans dépasser le rouge, pour ne pas produire une volatilisation sensible du métal. Le bismuth fondu est alors coulé dans un moule, où il se prend en lingots, qui peuvent être livrés au commerce.

Le métal, ainsi obtenu, retient une très-faible quantité de plomb, d'arsenic et d'antimoine. On achève de le purifier par les procédés ordinaires, lorsqu'il doit être employé à la préparation du sous-nitrate de bismuth pour la pharmacie.

Ce mode de traitement, qui s'éloigne beaucoup des procédés suivis ailleurs pour l'extraction du bismuth, m'a paru bien approprié à la nature actuelle du minerai et en même temps aux conditions particulières de son exploitation. Il est fort économique, et surtout il ne laisse perdre aucune partie du métal précieux, tandis que les opérations de voie sèche donneraient lieu à des pertes importantes sur un métal si facilement volatil, et qui passe si aisément dans les scories à l'état d'oxyde et de silicate. Il fournit un métal assez pur, et permet ainsi de réduire à peu de chose les dépenses et les pertes dans la purification qui doit suivre. Il n'a d'ailleurs exigé que des frais minimes d'installation, au voisinage de la mine, et un court ap-

prentissage de la part des personnes qui devaient le mettre en œuvre. Appliqué aux minerais oxydés de Meymac, depuis qu'ils ont été trouvés en quantité suffisante pour que l'on pût songer à leur utilisation, ce traitement a fourni jusqu'à présent environ 250 kilogrammes de bismuth métallique, qui a été, pour la plus grande partie, expédié à la Pharmacie centrale de France et employé à la fabrication du sous-nitrate.

Je vais donner maintenant la description de quelques-uns des minéraux que j'ai trouvés dans les fouilles, et notamment de ceux qui renferment du bismuth ou du tungstène. Ils diffèrent à plusieurs égards des espèces les plus analogues signalées dans d'autres localités.

Je commencerai par les minéraux du bismuth.

Bismuth sulfuré. — Le bismuth sulfuré de Meymac se distingue du sulfure ordinaire, que l'on est accoutumé à voir dans les collections (*bismuthine*), par une couleur gris de plomb légèrement bleuâtre, qui lui donne quelque peu l'apparence de l'antimoine sulfuré. Sa texture est fibreuse, fréquemment rayonnée; mais elle est en même temps lamelleuse, grâce à l'existence d'un clivage facile et qui présente un éclat métallique assez vif. Ce minéral se casse aisément suivant une seconde direction sensiblement inclinée sur la première; mais cette cassure est irrégulière, d'aspect fibreux et trop terne pour que l'on puisse mesurer exactement l'angle des deux surfaces. On peut enfin produire un troisième clivage perpendiculaire aux deux précédents, et qu'il est naturel de regarder comme parallèle à la base du prisme. On remarque fréquemment, à la surface des masses bacillaires de bismuth sulfuré, des stries très-apparentes, correspondant à des troncatures sur les arêtes de la base.

Le poids spécifique du minéral pur est de 6,60 : il fond à la flamme d'une bougie; au chalumeau et sur le charbon, il donne rapidement un globule incandescent qui projette des étincelles et laisse un oxyde fondu d'un jaune brun; il n'est pas sensiblement attaqué par l'acide chlorhydrique, mais il l'est très-facilement et avec effervescence par l'acide azotique.

Sa composition est la suivante :

Bismuth	78,40
Plomb	0,75
Cuivre	0,40
Fer	0,53
Antimoine	0,85
Arsenic	3,10
Soufre	14,25
Gangue	0,90
	99,18

Le minéral ne renferme ni tellure, ni sélénium; quelques échantillons présentent des traces de cobalt.

Ces résultats, confirmés par une série d'analyses faites sur des échantillons choisis aussi purs que possible, conduisent à une formule sensiblement différente de celle qu'on attribue à la bismuthine (Bi^2S^3). La proportion du soufre y est beaucoup moindre; car elle atteint 19 pour 100 environ dans la bismuthine.

La composition de ce minéral serait exprimée par la formule

$$46BiS + 2(Pb, Cu^2, Fe)S + 3(Sb^2, As)S^3,$$

ou

$$16(Bi, Pb, Cu^2, Fe)S + (Sb^2, As)S^3.$$

Le bismuth sulfuré de Meymac pourrait donc être considéré comme une variété nouvelle, présentant avec la

bismuthine des différences analogues à celles qui ont été signalées par M. Wehrle entre les tellurures de bismuth.

Bismuth hydrocarbonaté. — Ce minéral, qui s'est trouvé en assez grande abondance dans les affleurements du filon pour être susceptible d'exploitation, a certainement été produit par l'altération sur place du bismuth sulfuré sous l'influence des agents atmosphériques. Il a conservé la texture demi-fibreuse, demi-lamelleuse du minéral primitif.

Sa couleur varie du gris plus ou moins foncé au gris verdâtre et au blanc jaunâtre; elle est souvent claire et bigarrée, plus rarement d'un gris uniforme. La cassure montre parfois des clivages un peu brillants; d'autres fois la masse est presque complétement blanche et terreuse, bien que la texture fibreuse y soit encore visible.

La densité n'est pas absolument constante. Sur divers échantillons, je l'ai trouvée comprise entre 6,81 et 7,25. On peut remarquer qu'elle est toujours supérieure à celle du sulfure qui a donné naissance au produit oxydé, fait qui s'accorde bien d'ailleurs avec l'hypothèse d'une transformation sur place.

La poussière est blanche ou d'un gris clair. Elle dégage de l'eau dans le tube. Chauffée dans une capsule, elle prend d'abord, tout en restant pulvérulente, une teinte orangée à chaud, et jaune rosé après refroidissement. A une température plus haute, la matière est en fusion complète, d'une couleur rougeâtre; elle devient vitreuse et d'un brun verdâtre, quand elle se refroidit.

Le minéral est facilement attaqué par les acides, avec une vive effervescence. Il est rapidement dissous par l'acide chlorhydrique, même étendu. La dissolution est jaune; elle se trouble par l'eau et donne un abondant précipité blanc d'oxychlorure de bismuth.

L'analyse m'a donné les résultats suivants pour des

échantillons que leurs différences extérieures permettent de rapporter à trois types distincts :

I. Blanc grisâtre, un peu lamelleux; poussière d'un blanc grisâtre. . . . . $d = 6,94$

II. Gris foncé, quelquefois un peu verdâtre, fibreux; poussière grise. . . . . $d = 7,26$

III. Blanc, terreux, avec parties jaunâtres; poussière blanche . . . . $d = 7,08$

	I.	II.	III.
Oxyde de bismuth	89,75	87,50	86,90
» de plomb.	0,55	0,44	0,40
» de cuivre.	traces	»	»
» de fer.	0,53	0,50	0,43
Chaux	0,35	0,55	0,38
Magnésie	traces	0,07	0,05
Acide sulfurique	0,25	0,22	0,13
» arsénique.	0,73	0,80	0,65
» antimonique.	0,57	1,25	1,20
» chlorhydrique	0,37	0,20	0,14
» carbonique.	3,74	4,15	5,35
Eau	2,76	3,55	3,02
Gangue	0,20	0,30	1,10
	99,80	99,53	99,75

Ces résultats, à peu près concordants sur les autres points, accusent au contraire des différences notables pour les proportions d'eau et d'acide carbonique comparées à celles d'oxyde de bismuth. D'autres analyses, qu'il me paraît inutile de citer ici intégralement, sont venues confirmer cette observation. Elles ont donné, avec une quantité assez uniforme (de 86 à 90 pour 100) d'oxyde de

bismuth, les proportions suivantes d'eau et d'acide carbonique :

Acide carboniq.	3,96	3,74	4,15	5,35	4,82	3,14	3,57	5,35	6,43
Eau	2,54	2,76	3,55	2,40	3,13	4,86	4,50	3,02	1,94
	6,50	6,50	7,70	7,75	7,95	8,00	8,07	8,37	8,37

Si l'on compare ces résultats à ceux qui ont été trouvés par Lampadius ([1]) pour le *wismuthocker* de Schneeberg, par Rammelsberg ([2]) et par Genth ([3]) pour le *wismuthspath* (ou *bismuthite*) de la Caroline du Sud, on voit qu'ils forment ensemble une série à peu près continue, dont les divers termes doivent certainement être rattachés à une espèce unique. Dès lors une formule étroite, comme celle donnée par Rammelsberg,

$$[3Bi^2O^3(CO^2 + HO) + Bi^2O^3HO]$$

ne pourra plus suffire, ainsi que l'avait d'ailleurs reconnu Genth, pour représenter la composition variable des échantillons de cette espèce. Mais on peut lui substituer une formule semblable, plus générale, telle que la suivante, dans laquelle le paramètre m est susceptible de prendre des valeurs diverses :

$$Bi^2O^3(CO^2 + HO) + mBi^2O^3(HO, CO^2).$$

En d'autres termes, je pense que le minéral doit être considéré comme formé par un mélange en proportions variables d'hydrocarbonate proprement dit avec de l'hydrate ou du carbonate de bismuth.

([1]) LAMPADIUS, *Handbuch für chemische Analysen*, p. 286.
([2]) *Annalen der Physik und Chemie* von Poggendorff, t. LXXVI, p. 564.
([3]) *American Journal of Sciences and Arts*, t. XXIII, p. 426.

Bismuth natif. — Le métal natif est en noyaux irréguliers et fragiles, à cassure cristalline, lamelleuse, blanche, douée d'un très-vif éclat; après exposition à l'air, il prend une légère nuance rougeâtre.

L'analyse a donné pour 100 parties :

Bismuth	99,00
Plomb	0,41
Fer	0,10
Antimoine	0,15
Arsenic	0,09
Soufre	0,06
	99,81

Bismuth oxydé. — Le bismuth natif est ordinairement englobé dans une masse compacte, adhérente à sa surface. Cette substance, qui n'est autre que de l'oxyde de bismuth légèrement hydraté et carbonaté, présente une densité de 9,22, presque égale à celle du métal lui-même. Elle est opaque, semi-vitreuse, à cassure conchoïdale. Sa couleur est en général d'un vert jaunâtre clair; par places, elle devient brune. C'est une matière assez dure, mais aigre et fragile, se réduisant aisément en une poussière d'un gris un peu verdâtre. Elle est soluble dans l'acide chlorhydrique avec effervescence; elle fond au chalumeau et donne facilement sur le charbon un bouton métallique. Chauffée peu à peu dans une capsule, elle devient successivement jaune, orangée, brune, et, en se refroidissant, reprend une teinte d'un rose orangé. A une plus haute température, elle fond en un liquide rouge, qui se solidifie sous forme d'une masse jaune et vitreuse. Ces caractères chimiques lui sont à peu près communs avec l'hydrocarbonate.

Sa composition est la suivante :

Oxyde de bismuth..........	96,70
» de plomb...........	0,55
» de fer.............	0,16
Acide sulfurique...........	0,15
» arsénique............	0,13
» antimonique....	0,22
» chlorhydrique........	0,20
» carbonique...........	0,68
Eau.....................	0,95
	99,74

La formule brute correspondant aux proportions d'oxyde de bismuth, d'eau et d'acide carbonique, serait

$$12Bi^2O^3 + CO^2 + 3HO.$$

On peut considérer la matière comme formée d'oxyde de bismuth mêlé d'hydrate et de carbonate, et écrire

$$2Bi^2O^3 + Bi^2O^3(HO, CO^2),$$

ou, d'une façon plus générale,

$$Bi^2O^3 + nBi^2O^3(HO, CO^2).$$

Ce minéral paraît analogue à celui qui a été trouvé par le Dr Jackson avec la tétradymite de Virginie, et à celui qui a été signalé dans le Fichtelgebirge et analysé par Suckow,

$$Bi^2O^3 - 95{,}5, \quad Fe^2O^3, 3HO - 2{,}0, \quad AsO^5 - 1{,}5 \text{ (1)}.$$

Il diffère au contraire beaucoup, par sa composition et par sa densité, du *wismuthocker* analysé par Lampadius,

$$Bi^2O^3 - 86{,}4, \quad Fe^2O^3 - 5{,}1, \quad CO^2 - 4{,}1, \quad HO - 3{,}4; \quad d = 4{,}36.$$

Je pense que ce dernier composé, que Dana a distingué

(1) Suckow, *die Verwitterung im Mineralreiche*, p. 14.

sous le nom de *bismite* (¹), devrait être plutôt réuni à l'hydrocarbonate ou *bismuthite*. Le nom de *bismite* serait alors réservé au bismuth oxydé proprement dit.

Mispickel bismuthifère. — Une dernière espèce minérale, dans laquelle j'ai constamment trouvé une certaine quantité de bismuth, est une sorte de mispickel, qui se rencontre en assez grande abondance à Meymac et qui se montre presque toujours associée au bismuth sulfuré. L'aspect extérieur et les caractères chimiques de ce minéral sont, à peu de chose près, ceux du mispickel ordinaire; cependant la cassure, qui d'abord est d'un blanc d'étain, prend souvent à l'air une teinte légèrement rosée; en outre on peut, avec quelque soin, reconnaître au chalumeau la présence du cobalt dans ce minéral.

L'analyse, faite sur un certain nombre d'échantillons, a donné des résultats un peu variables. En voici trois exemples : I, masse à texture cristalline; II et III, fragments portant des faces cristallines.

	I.	II.	III.
Fer	31,90	30,21	28,71
Bismuth	1,62	4,13	6,58
Plomb	0,10	traces	0,10
Cobalt	0,16	0,76	1,07
Antimoine	1,70	1,90	1,50
Arsenic	40,15	39,96	39,30
Soufre	16,34	15,92	14,60
Gangue	6,10	4,90	5,70
Eau et pertes	1,93	2,22	2,44
	100,00	100,00	100,00

La gangue est formée de quartz et d'un silicate hydraté d'alumine, de chaux et de magnésie, partiellement attaquable aux acides. On a constaté, sur le minerai en masse,

(¹) Dana, *System of Mineralogy*, 5ᵉ édit., p. 185; 1874.

une teneur en argent de 8 grammes aux 100 kilogrammes et une trace non dosable d'or.

J'avais supposé d'abord que la présence du bismuth devait être attribuée à une fine dissémination du sulfure de ce métal dans le mispickel; mais des analyses répétées, sur des échantillons où j'avais inutilement cherché à distinguer le sulfure, ont constamment accusé une quantité très-sensible de ce métal; d'autre part, la présence du cobalt, dont la proportion semble varier avec celle du bismuth et dans le même sens, aux dépens de la proportion de fer, paraît bien indiquer que l'on a affaire à une véritable combinaison, mêlée peut-être en quantité variable avec du mispickel ordinaire. Cette combinaison n'est probablement pas encore sans mélange dans les échantillons II et III, bien qu'ils portent des faces cristallines. Il serait donc prématuré de chercher à la représenter par une formule minéralogique.

J'arrive enfin aux composés du tungstène, qui forment trois espèces minérales. Ce sont : le wolfram, le schéelin calcaire et l'acide tungstique hydraté.

Wolfram. — Le wolfram est en masses lamelleuses, à clivage facile et brillant. On n'a pas observé encore de cristaux nettement formés. Il est moins noir et moins brillant que le wolfram de Zinnwald (Bohême) ou que celui de Puy-les-Vignes et de Vaulry (Haute-Vienne); sa poussière est aussi d'un brun plus clair. Il n'est pas magnétique. Sa densité, prise en masse sur un gros fragment, a été trouvée de 6,54. La cassure montre ordinairement des parties ternes et brunes, irrégulièrement réparties. Quelques morceaux sont mêlés de noir et de gris jaunâtre, donnent une poussière grise et semblent avoir subi une altération partielle. Sous l'action du feu, il y a agglomération de la poussière et perte de poids parfois sensible.

L'analyse a donné les résultats suivants sur des échantillons paraissant inaltérés, noirs, brillants, à larges clivages, et donnant une poussière brune.

	I.	II.
Acide tungstique	74,75	74,25
Protoxyde de fer	16,17	15,85
Protoxyde de manganèse	6,40	6,51
Chaux	0,40	0,80
Magnésie	0,17	0,04
Acide tantalique	0,95	1,10
Quartz, argile, etc	1,12	»
Eau	»	0,70
	99,96	99,25

On voit que la quantité d'acide tantalique est à peu près la même dans ce minéral que dans le volfram tantalifère des environs de Chanteloube (Haute-Vienne), analysé par M. Damour [1]. Par exception quelques fragments ont montré jusqu'à 5 pour 100 d'acide tantalique. Les quantités de tungstate de fer (FeO, WO^3) et de tungstate de manganèse (MnO, WO^3) contenues dans le wolfram de Meymac sont à peu près dans le rapport de 5 à 2.

Schéelite. — Le tungstate de chaux se trouve en masse de texture cristalline, d'éclat vitreux et un peu adamantin, de couleur grise ou brunâtre. La cassure est lamelleuse et présente fréquemment des irisations. La poussière est d'un blanc grisâtre. On a trouvé, pour la densité : 5,80, et pour la composition, sur deux échantillons :

---

(1) *Bulletin de la Société géologique*, t. V; 1867.

	I.	II.
Acide tungstique.....	74,50	74,20
Chaux.............	18,70	18,84
Oxyde de fer	1,05	1,51
Oxyde de manganèse.	0,30	0,35
Acide tantalique.. ..	»	0,40
Gangue (quartz)....	5,20	4,24
	99,75	99,54

Les proportions relatives des éléments essentiels répondent à la formule CaO, WO^3.

Acide tungstique hydraté. — La schéelite prend, en divers endroits, une couleur jaune ou jaune verdâtre, tout en conservant la texture cristalline et des clivages bien sensibles. D'autres fois, la transformation paraît être plus complète, et le minéral est friable entre les doigts, de couleur franchement jaune ou légèrement brunâtre; il a un éclat résineux bien prononcé. Il est essentiellement formé d'acide tungstique, mais contient aussi de l'eau et une certaine qnantité de chaux et d'oxyde de fer.

Chauffée progressivement, sa poussière passe du jaune clair au brun orangé, puis elle prend une teinte plus foncée, presque noire, et s'agglomère. Dans le tube, elle dégage de l'eau. Au chalumeau, sur le charbon, elle devient rapidement noire et frittée; avec le sel de phosphore, elle donne, à la flamme extérieure, une perle jaune à chaud, presque incolore à froid; à la flamme intérieure, la perle passe au violacé ou au rouge, colorations dues à la présence simultanée des oxydes de fer et de tungstène.

L'ammoniaque, agissant sur la matière en poudre, dissout partiellement l'acide tungstique, surtout à chaud; le résidu devient ocreux, mais reprend sa teinte jaune pâle sous l'action d'un acide, par suite de la dissolution de l'oxyde de fer.

La matière prend une couleur d'un jaune franc, lors-

qu'on la fait chauffer avec l'acide azotique, vert sale avec l'acide chlorhydrique. Si, dans la liqueur chlorhydrique, on ajoute un petit fragment de zinc, elle montre aussitôt sous cette influence réductive une coloration bleue très-caractéristique. Comme l'acide chlorhydrique seul ne produit pas sur le minéral cette coloration bleue, due à un oxyde inférieur du tungstène, et que, d'autre part, il n'y a pas non plus dégagement d'hydrogène, ainsi que l'avait déjà remarqué Ebelmen pour le wolfram, on peut en conclure que le tungstène ne se trouve pas dans cette matière à un degré d'oxydation inférieur à celui de l'acide tungstique.

L'analyse a indiqué la composition suivante, pour des échantillons d'apparences diverses.

I et II. Substance friable, d'un jaune franc ou brunâtre, poussière d'un jaune de soufre; $d = 3,50$ à $3,80$.

III. Matière dure, à cassure lamelleuse, poussière jaunâtre; $d = 4,45$.

	I.	II.	III.
Acide tungstique............	71,85	74,25	75,12
Acide tantalique.............	1,00	1,05	0,70
Chaux....................	2,50	4,65	7,00
Oxyde de fer...............	6,00	6,10	6,25
Oxyde de manganèse.........	0,75	0,65	0,32
Eau......................	12,93	11,75	6,85
Gangue (quartz, mica, argile)..	4,50	1,85	2,55
	99,53	100,30	98,79

On a constaté, en outre, sur quelques fragments, des traces de magnésie et de potasse, dont la présence doit sans doute être attribuée au mélange de silicates partiellement attaqués par les acides.

Ce minéral, qui ne semble pas avoir été jusqu'ici rencontré ailleurs que dans le gîte de Meymac, doit avoir été formé par une altération sur place de la schéelite. Il paraît probable que cette transformation a eu lieu sous l'influence

des eaux vitrioliques acides, produites par la décomposition des pyrites. Un fait qui peut confirmer cette manière de voir, c'est que l'on obtient artificiellement, par ce procédé, un produit assez analogue d'aspect à la substance minérale elle-même.

En partant des analyses précédentes, si l'on fait déduction des nombres se rapportant au tungstate de chaux et à l'oxyde de fer hydraté, que l'on peut supposer à l'état de simple mélange dans ce minéral, les proportions restantes d'eau et d'acide tungstique répondent à une composition voisine de :

$$WO^3, 2HO \quad \text{ou} \quad 2WO^3, 5HO.$$

Je me propose de reprendre les analyses sur de nouveaux échantillons, de manière à fixer plus sûrement la formule minéralogique de cette substance. Mais dès à présent on voit que, par ses caractères extérieurs et par sa composition chimique, le minéral que je viens de décrire présente trop de différences saillantes avec l'acide tungstique anhydre, pulvérulent, terreux ou en petits cristaux cubiques, tel qu'il a été décrit jusqu'à présent, pour qu'on puisse le confondre avec lui dans une espèce unique. Si l'on réserve à l'acide tungstique anhydre le nom de *tungstite,* que lui donnent quelques minéralogistes (Dana, p. 186), on pourrait, à raison de sa provenance, désigner l'acide tungstique hydraté sous le nom de *meymacite.*

Des échantillons types des divers minéraux, dont il est question dans ce travail, vont être donnés à la collection de Minéralogie de l'école des Mines.

SUR LES VALEURS EXACTES DES ANGLES ET SUR LA TÉTARTOÉDRIE DES CRISTAUX DE FER TITANÉ;

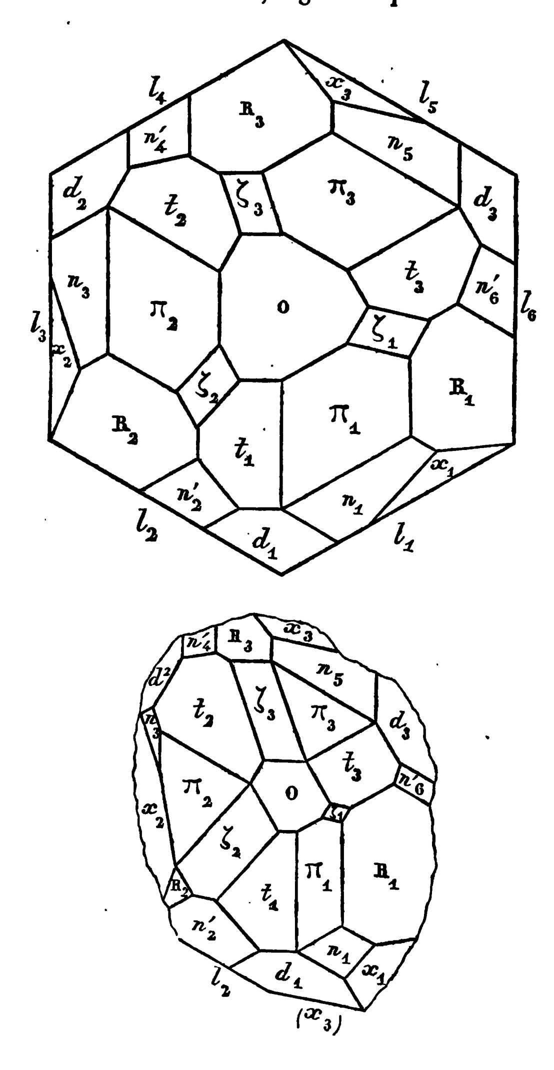
PAR M. N. DE KOKSCHAROW.

Il arrive souvent que les propriétés les plus essentielles des minéraux découverts depuis longtemps, et répandus en grande quantité dans différents points du globe terrestre, restent inconnues, faute de matière convenable pour leur détermination. A cette catégorie de minéraux se rapporte le fer titané ou ilménite, quoique une quantité énorme de ses cristaux aient été trouvés dans l'Oural, aussi bien que dans plusieurs autres contrées.

On admettait, jusqu'à présent, que les angles des cristaux d'ilménite sont identiques avec les angles des cristaux du fer oligiste, mais que les cristaux du dernier de ces minéraux sont *hémiédriques* (hémiédrie scalénoédrique, d'après la nomenclature de Naumann), et ceux du premier *tétartoédriques* (tétartoédrie rhomboédrique, d'après la nomenclature de Naumann). Pourtant Gustave Rose doutait même de l'existence de cette différence, que Haidinger et d'autres minéralogistes ont établie, sous le rapport cristallographique, entre les deux minéraux. Gustave Rose ne considérait pas la tétartoédrie de l'ilménite comme réelle, mais seulement comme apparente, et il attribuait l'absence de quelques faces, dans plusieurs cristaux d'ilménite, à une imperfection accidentelle de leur formation.

Dans la Note que j'ai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie des Sciences, j'ai réuni les résultats de mes récentes observations, qui m'ont permis de déduire les angles des cristaux de fer titané avec une précision absolue, et qui ont démontré en même temps la tétartoédrie de ce minéral d'une manière incontestable.

Pour servir à la résolution de la première des deux questions ci-dessus mentionnées, la grande quantité des cristaux



d'ilménite des montagnes de l'Ilmen (Oural) ne suffit pas; car tous ces cristaux, malgré leurs faces nombreuses et

bien miroitantes, présentent des inégalités et des imperfections de différents genres, qui rendent toute mesure exacte impossible; ils ne sont propres que pour la résolution de l'autre problème, c'est-à-dire pour la démonstration de leur tétartoédrie ([1]).

Un heureux hasard m'a donné le moyen de surmonter toutes ces difficultés : lors de mon voyage à l'Oural, j'ai reçu d'un de mes amis un tout petit cristal de fer titané ([2]) provenant des couches de sables aurifères de l'Atliansk, aux environs de Miask. C'est ce cristal, de 3 millimètres de diamètre, que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie; il suffit pour déterminer les valeurs des angles avec la plus grande précision, et pour démontrer la symétrie des faces avec la plus grande clarté.

La première des figures ci-contre représente la forme naturelle de ce cristal, très-agrandi; la seconde est cette forme ramenée à la symétrie géométrique. Les faces sont numérotées sur chacune des figures mentionnées.

Le cristal est composé des formes suivantes :

Rhomboèdres du premier ordre.

$$\zeta = +(\tfrac{2}{5}a : b : b : \infty b),$$
$$R = +(a : b : b : \infty b),$$
$$t = -(\tfrac{1}{5}a : b : b : \infty b),$$
$$d = -(2a : b : b : \infty b).$$

([1]) Les nombreuses mesures que j'ai prises sur ces cristaux il y a déjà longtemps laissaient pourtant déjà entrevoir des différences entre les angles de l'ilménite et ceux du fer oligiste, car la moyenne de ces mesures (pour l'inclinaison de la face du rhomboèdre primitif sur la base) donnait un nombre sensiblement plus petit que pour l'angle semblable du fer oligiste (*Mater. zur Min. Russlands*, vol. VI, p. 248). Mais comme ces mesures, quoique nombreuses, n'étaient qu'approximatives, elles ne m'ont pas permis alors de tirer aucune conclusion définitive, et elles ont laissé la question sans réponse satisfaisante.

([2]) Ce cristal m'a été donné comme brookite, et il est resté longtemps sous ce nom dans ma collection.

Rhomboèdres du deuxième ordre.

$$\pi = +\left(\tfrac{2}{3}a : 2b : b : 2b\right),$$

$$\left\{\begin{array}{l} n = +\left(\tfrac{4}{3}a : 2b : b : 2b\right), \\ n' = -\left(\tfrac{4}{3}a : 2b : b : 2b\right). \end{array}\right.$$

Rhomboèdres du troisième ordre.

$$x = +\frac{d}{g}\left(2 : \tfrac{5}{3}b : b : \tfrac{5}{2}b\right).$$

Prisme hexagonal du deuxième ordre.

$$l = (\infty a : 2b : b : 2b).$$

Face terminale (base).

$$o = (a : \infty b : \infty b : \infty b).$$

Le rhomboèdre du troisième ordre x est une nouvelle forme pour l'ilménite; quant au rhomboèdre du deuxième ordre π, il se rencontre pour la première fois dans les cristaux russes; mais, dans les cristaux des autres pays, il avait déjà été observé.

Sur le cristal dont nous nous occupons maintenant, on a pu observer avec la plus grande précision, au moyen du grand goniomètre à réflexion de Mitscherlich, vingt-six angles. Les détails de ces mesures seront donnés dans mon livre *Materialien zur Mineralogie Russlands*. La comparaison des angles mesurés avec les angles calculés nous a fourni une concordance parfaite.

Maintenant, pour déduire l'angle fondamental ou l'inclinaison de la face du rhomboèdre primitif sur la base $R : o$, qui doit servir à son tour à la détermination des valeurs des axes de la forme primitive et, par conséquent, au calcul de tous les autres angles, on a pris en considération les mesures suivantes :

(1) $t : o = 141^\circ 22' 0''$,

d'où l'on obtient par le calcul $R : o = 122°1'47''$;

(2) $\zeta : o = 147°23'30''$,

d'où l'on obtient par le calcul $R : o = 122°0'58''$;

(3) $\pi : o = 137°17'30''$,

d'où l'on obtient par le calcul $R : o = 122°1'32''$;

(5) $t : t = 114°32'10''$,

d'où l'on obtient par le calcul $R : o = 122°1'42''$;

(5) $\zeta : \zeta = 124°22'30''$,

d'où l'on obtient par le calcul $R : o = 122°1'31''$;

(6) $\pi : \pi = 108°3'40''$,

d'où l'on obtient par le calcul $R : o = 122°1'44''$.

De cette manière nous avons obtenu, pour l'angle fondamental, six valeurs dont la moyenne

$$R : o = 122°1'32'',$$

qui doit être considérée comme une valeur très-exacte.

Mais cette valeur diffère de la valeur semblable du fer oligiste de vingt-deux minutes [1], et par conséquent les autres angles doivent présenter à peu près une pareille différence. Les angles des cristaux du fer titané sont donc sensiblement différents des angles des cristaux du fer oligiste.

Pour les axes de la forme primitive de l'ilménite, nous aurons

$$a : b : b : b = 1,38458 : 1 : 1 : 1,$$

où a est l'axe vertical, et b, b, b sont les axes horizontaux.

---

[1] Dans les cristaux du fer oligiste, l'angle fondamental $R : o = 122°23'$.

De cette relation des axes nous obtenons par le calcul pour le rhomboèdre primitif *R* les angles suivants :

Arête polaire = 85° 30′ 56″,
Arête latérale = 94° 29′ 4″.

Comme le montrent les figures que nous avons données plus haut, la *tétartoédrie* du fer titané est indiquée sur le cristal décrit d'une manière incontestable. La pyramide dihexagonale *x* se présente dans ce cristal comme un rhomboèdre du troisième ordre, et la pyramide hexagonale *π* comme un rhomboèdre du deuxième ordre ; c'est ce qu'exigent les lois de la tétartoédrie rhomboédrique de Naumann. La pyramide hexagonale *n* entre seule dans la combinaison avec toutes ses faces ; mais rien n'empêche de la considérer comme formée de deux rhomboèdres complémentaires, quoique la petitesse de ses faces ne permette pas de constater entre elles une différence physique.

Les angles du cristal et la disposition tétartoédrique de ses faces suffisent pour ne pas le regarder comme un cristal de fer oligiste ; cependant, afin de ne pas négliger l'étude de ses autres propriétés physiques, j'ai examiné la couleur de la poudre de ce cristal et j'ai trouvé qu'elle est tout à fait noire, sans la moindre trace de rouge ; je me suis aussi assuré qu'il était sans action sur l'aiguille aimantée. Quant à sa pesanteur spécifique, le cristal est trop petit pour fournir un résultat très-satisfaisant. Cependant, grâce à l'obligeance de M. Damour, nous avons pu obtenir approximativement D = 4,75 (moyenne de deux expériences).

NOTE SUR LA SOLUBILITÉ DU GYPSE DANS L'EAU;

PAR M. LECOQ DE BOISBAUDRAN.

Dans un Mémoire inséré aux *Annales de Chimie et de Physique*, en février 1874, M. Marignac a bien voulu citer la détermination que j'avais faite autrefois ([1]) de la solubilité du gypse dans l'eau.

Les poids trouvés par l'illustre chimiste génevois pour le gypse dissous ont probablement été plutôt très-légèrement trop forts que trop faibles, car une solution déjà complétement saturée doit se concentrer encore quelque peu pendant la filtration; en outre, le gypse, évalué par simple évaporation du liquide, est surchargé des traces de sels solubles pouvant exister dans le sulfate de chaux qui sert à préparer la solution, ainsi que dans le papier du filtre; les impuretés de l'eau distillée et les poussières tombées pendant l'évaporation affectent également la pesée dans le même sens.

Au contraire, mes dosages de sulfate de chaux ont certainement été un peu trop faibles. Je partais du gypse en morceaux et de l'eau distillée pour préparer les liqueurs; celles-ci ne pouvaient dès lors être que tout au plus saturées, vu la température sensiblement constante maintenue pendant les expériences; enfin, malgré le soin apporté aux analyses, j'ai inévitablement perdu quelques traces de la chaux que je précipitais à l'état de carbonate.

Je pense donc que la solubilité du gypse doit être comprise entre les nombres très-voisins trouvés par M. Marignac et par moi.

En fixant à 500 grammes la quantité d'eau nécessaire

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 196.

pour dissoudre (à 12°,5) 1 gramme de sulfate de chaux anhydre, on ne commettrait sans doute qu'une bien faible erreur.

MÉTHODE DE DOSAGE DU CUIVRE PAR LES LIQUEURS TITRÉES;

Par M. Prosper LAGRANGE.

Les chimistes font ordinairement l'analyse quantitative du cuivre, en le précipitant de ses dissolutions, soit à l'état d'oxyde ou de cuivre métallique, soit sous forme de sulfure et de sulfocyanure, dont on détermine le poids par la balance.

On connaît toutes les chances d'erreur attachées à ce genre d'analyse, telles que les oxydations pendant les lavages, les pertes accidentelles, etc.

Ces méthodes s'appliquent difficilement au dosage exact de très-petites quantités de cuivre, comme, du reste, toutes les méthodes fondées sur la précipitation et la détermination en poids.

Les méthodes volumétriques possèdent en général une précision exceptionnelle. Celles que nous connaissons sont peu nombreuses et généralement peu employées.

La nouvelle méthode de dosage du cuivre par les liqueurs titrées, que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie, repose : 1° sur la précipitation du cuivre et de ses solutions acides (sulfuriques ou azotiques), par la soude ou la potasse caustique; 2° sur la transformation de l'hydrate de deutoxyde de cuivre obtenu, en tartrate cupropotassique ou sodique; 3° sur la réduction du sel cuprique en protoxyde rouge de cuivre anhydre, par une solution titrée de glucose pur.

Voici comment je prépare la dissolution normale de glucose pur, et comment j'en détermine le titre.

Je pèse 1 gramme de sucre raffiné parfaitement sec, exempt de glucose par des lavages à l'alcool absolu, et donnant une rotation de 100 degrés au polarimètre.

Je le dissous dans une petite quantité d'eau et j'y verse quelques gouttes d'acide sulfurique; je porte à l'ébullition pour le transformer en glucose.

J'ajoute ensuite à la solution quelques grammes de carbonate de baryte pour séparer l'acide sulfurique, et je la filtre; je lave à fond le précipité de sulfate de baryte.

J'obtiens ainsi une liqueur de glucose pur. Après avoir réuni toutes les eaux du lavage, j'ajoute de l'eau distillée de façon à compléter le volume de 1 litre.

L'équivalent du glucose, d'après sa formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, étant de 186, et celui du sucre prismatique, d'après sa formule $C^{12}H^{11}O^{11}$, étant de 1771, j'ai donc, au lieu de 1 gramme de sucre, $1^{gr},050$ de glucose dans 1000 centimètres cubes, et chaque centimètre cube de cette liqueur contiendra $0^{gr},00105$ de glucose.

Pour titrer cette liqueur normale, c'est-à-dire pour savoir à quel poids exact de cuivre pur chaque centimètre cube correspond, j'ai pesé, par exemple, $0^{gr},337$ de cuivre pur obtenu en décomposant le sulfate de cuivre par la pile électrique, je le dissous dans l'acide nitrique, et je le précipite par une suffisante quantité de soude ou de potasse à froid, 2 ou 3 grammes par exemple, sous forme de deutoxyde hydraté.

Le deutoxyde de cuivre bleu, hydraté ainsi, séparé de l'acide, je le dissous dans 7 à 8 grammes de tartrate neutre de soude ou de potasse; après dissolution, j'ajoute environ 8 grammes de soude ou de potasse, la réduction du cuivre en protoxyde rouge anhydre ne se produisant nettement qu'en présence d'un excès d'alcali.

On obtient ainsi une liqueur d'un beau bleu, dont on complète le volume de façon à obtenir, par exemple, 200 centimètres cubes.

Chaque centimètre cube de cette liqueur contiendra $0^{gr},0016$ de cuivre pur.

Pour titrer la liqueur normale de glucose, je prélève 20 centimètres cubes de dissolution cuprique; je la porte à l'ébullition dans un matras ou une capsule en porcelaine. J'introduis ensuite la liqueur glucosique normale dans une burette graduée de Gay-Lussac, que j'ajoute goutte à goutte; du protoxyde de cuivre rouge se précipite, et je cesse de verser la liqueur normale glucosique, au moment de la disparition de la teinte bleue.

Supposons que je lise sur la burette 21 centimètres cubes, c'est-à-dire qu'il m'ait fallu 21 centimètres cubes de liqueur glucosique normale pour réduire le sel de cuivre contenu dans 20 centimètres cubes de liqueur cuprique; comme chaque centimètre cube renferme $0^{gr},0016$ de cuivre pur, 20 centimètres cubes de liqueur cuprique correspondront donc à $20^{cc} \times 0^{gr},0016 = 0^{gr},0320$ de cuivre; et le titre de la liqueur glucosique normale sera 21 centimètres cubes, correspondant à $0^{gr},0320$ de cuivre pur.

Application de cette méthode volumétrique à l'analyse d'un minerai de cuivre, d'un bronze, d'un laiton, des alliages monétaires, et aux recherches de toxicologie.

1° *Dosage du cuivre dans les minerais.* — Étant donné un minerai de cuivre gris, ou une pyrite de cuivre et de fer, j'en prends $0^{gr},500$ que je traite par l'acide nitrique.

Il est important, avant de transformer l'azotate de cuivre en tartrate double, d'en séparer le fer, sans quoi il serait impossible de bien se rendre compte du moment précis de la disparition de la teinte bleue, les sels de fer ayant une coloration verte.

S'il n'y avait que des traces de fer, il suffirait d'ajouter une petite quantité de tartrate neutre de potasse ou de

soude, pour le maintenir en dissolution, au moment de la précipitation du cuivre par les alcalis.

Le mieux sera donc de traiter la solution par l'ammoniaque, pour en séparer et doser le fer.

Après lavage du peroxyde de fer, les liqueurs recueillies sont traitées par 2 ou 3 grammes de soude ou de potasse caustiques et soumises à l'ébullition pour en chasser l'ammoniaque.

Le cuivre se précipite alors sous forme de deutoxyde brun anhydre, et l'argent, si c'est un minerai de cuivre gris, par exemple, est également précipité à l'état d'oxyde.

On ajoute ensuite à la liqueur 7 ou 8 grammes de tartrate neutre de potasse ou de soude, et une quantité à peu près égale de l'un ou de l'autre de ces deux alcalis caustiques, pour faciliter la dissolution du deutoxyde dans le tartrate neutre : l'oxyde d'argent y reste insoluble.

La solution obtenue possède une belle teinte bleue.

Cet excès de soude ou de potasse est très-important à ajouter, non-seulement pour faciliter la dissolution du deutoxyde anhydre, mais aussi pour donner de la stabilité au tartrate double et l'empêcher de se décomposer à l'ébullition.

Le cuivre peut alors être facilement et nettement réduit par la liqueur normale de glucose, et, le protoxyde rouge se détachant facilement de la liqueur, il est alors possible de distinguer le moment précis où la liqueur bleue se décolore.

J'ai déterminé, avec le tartrate pur de cuivre en dissolution dans les alcalis caustiques, le poids indispensable de soude ou de potasse qu'il est nécessaire d'introduire dans le tartrate alcalin cuprique ; pour obtenir une liqueur stable et facilement réductible par le glucose, j'ai remarqué qu'il faut environ 40 parties d'alcali pour 1 partie de tartrate de cuivre pur.

La solution bleue de deutoxyde de cuivre dans le tartrate

neutre, en présence d'un excès d'alcalis, étant obtenue, on ramène la liqueur à 1 volume déterminé, par exemple 200 centimètres cubes.

Pour déterminer la quantité de cuivre qu'elle renferme, on en prélève 20 centimètres cubes, qu'on introduit dans un matras ou une capsule en porcelaine, et qu'on porte à l'ébullition.

D'un autre côté, la liqueur normale de glucose, dont on connaît le titre, est versée dans une burette graduée de Gay-Lussac.

Supposons que, pour réduire et décolorer ces 20 centimètres cubes de liqueur cuprique, il ait fallu employer 7 centimètres cubes de la liqueur normale de glucose; le titre de cette liqueur étant 21 centimètres cubes, correspondant à $0^{gr},0320$ de cuivre pur, 7 centimètres cubes correspondraient à

$$21^{cc} : 0^{gr},0320 :: 7^{cc} : x.$$

$x = 0^{gr},0100$ de cuivre dans 20 centimètres cubes, et 200 centimètres cubes de liqueur cuprique contiendraient

$$200^{cc} : 0^{gr},0,100 :: 200^{cc} : x.$$

$x = 0^{gr},100$ de cuivre dans 200 centimètres cubes.

En rapport avec ce poids à celui du minerai $0^{gr},500$ pris en essai, on aurait, pour 100 de ce minerai,

$$0^{gr},500 : 0^{gr},100 :: 100 : x.$$

$x = 20$ pour 100 de cuivre.

2° *Dosage du cuivre dans les laitons et les bronzes.* — Pour faire l'analyse quantitative du cuivre contenu dans un bronze ou un laiton, on en attaque un poids déterminé par l'acide nitrique; l'étain est séparé à l'état d'acide stannique, comme à l'ordinaire; si l'alliage contient du fer, on le précipite par l'ammoniaque; après évaporation de l'ammoniaque, on sépare le cuivre de sa combinaison avec l'acide nitrique par les alcalis, et l'on transforme le deutoxyde

obtenu en tartrate alcalino-cuprique, en observant les précautions énumérées plus haut, et l'on détermine le cuivre en suivant la même marche que pour l'analyse des minerais.

3° *Dosage du cuivre dans les alliages monétaires.* — Pour déterminer par ma méthode volumétrique le cuivre d'un alliage d'argent et de cuivre, je procède de la manière suivante : je fais l'attaque d'un poids déterminé par l'acide nitrique; après dissolution des deux métaux, je les précipite à l'état d'oxyde par un excès de potasse ou de soude.

Je sépare l'oxyde d'argent du deutoxyde de cuivre, en traitant ces deux oxydes par le tartrate neutre de soude ou de potasse, additionné d'un excès de soude ou de potasse caustique, dans les proportions indiquées plus haut.

Le deutoxyde de cuivre est seul dissous; on lave par décantation l'oxyde d'argent resté insoluble, et l'on réunit toutes les liqueurs de tartrate alcalino-cuprique; on complète le volume de façon à obtenir, par exemple, 200 centimètres cubes, dont on prélève 20 centimètres cubes pour faire l'essai.

Supposons que la prise d'essai ait été de $2^{gr},50$ d'alliage et que, pour décolorer 20 centimètres cubes de tartrate double, il ait fallu 17 centimètres cubes de liqueur normale glucosique.

Le titre de cette liqueur étant 21 centimètres cubes, correspondant à $0^{gr},0320$ de cuivre pur, 17 centimètres cubes correspondraient à l'équation suivante :

$$21^{cc} : 0^{gr},0320 :: 17^{cc} : x.$$

$x = 0^{gr},025$ de cuivre pour 20 centimètres cubes de tartrate alcalino-cuprique; pour 200 centimètres cubes ou le volume entier, on aura

$$20^{cc} : 0^{gr},025 :: 200 : x.$$

$x = 0^{gr},250$ de cuivre.

Comme j'ai pris $2^{gr},50$ d'alliage, pour savoir quel est son titre, je pose l'équation suivante :

$$2^{gr},50 : 0^{gr},250 :: 1000 : x.$$

$x = 100.$

L'alliage sera donc au titre de $\frac{900}{1000}$.

L'oxyde d'argent resté insoluble est repris par l'acide nitrique; on en détermine la proportion par la méthode volumétrique de Gay-Lussac, avec une dissolution normale de chlorure de sodium, si l'on n'exécute pas la coupellation de l'alliage.

Pour le dosage du cuivre dans un alliage d'or et de cuivre, on ne suit pas la même marche que pour les alliages d'argent.

L'attaque se faisant avec l'eau régale, l'or et le cuivre se trouvent à l'état de chlorures.

L'or est séparé, comme à l'ordinaire, par l'acide oxalique.

Le cuivre, resté à l'état de chlorure, est précipité par la potasse ou la soude; mais comme l'oxyde qui se précipite est du protoxyde de cuivre, et qu'il est insoluble dans les tartrates neutres, même en présence d'un excès d'alcali, les deutoxydes hydratés et anhydres seuls s'y dissolvant, on reprend le protoxyde de cuivre par l'acide nitrique, et l'on fait subir au nitrate de cuivre les différentes modifications que nous avons énumérées, pour le transformer en tartrate alcalino-cuprique.

4° *Dosage du cuivre dans les recherches de toxicologie.* — Cette nouvelle méthode de dosage du cuivre par les liqueurs titrées n'a pas seulement l'avantage d'une exécution très-rapide, elle permet encore de déterminer, avec la plus grande exactitude, de très-petites quantités de cuivre.

Ainsi il m'a été possible de doser exactement $0^{gr},0001$ de cuivre.

Elle sera donc d'un grand secours dans les recherches

toujours si délicates de toxicologie et de chimie légale, et en général toutes les fois qu'il s'agira de déterminer rapidement les plus petites proportions de cuivre.

Voici un tableau comparatif de différents dosages de cuivre faits par la méthode ordinaire, en précipitant le cuivre par la potasse à l'état de deutoxyde et par la méthode volumétrique dont je viens de donner la description, et qui démontre quel degré de confiance on peut avoir en son exactitude.

Analyse du cuivre à l'état de deutoxyde, précipité par la potasse (en centièmes).		Analyse du cuivre par une dissolution titrée de glucose (en centièmes).	
Bronze	80,28	Bronze	80,35
Laiton	60,80	Laiton	61,10
Cuivre pyriteux	19,09	Cuivre pyriteux	20,00
Cuivre gris	45,00	Cuivre gris	45,21
Cuivre panaché	56,28	Cuivre panaché	56,30

TUBE SPECTRO-ÉLECTRIQUE OU FULGURATOR, APPAREIL DESTINÉ A L'OBSERVATION DES SPECTRES DES SOLUTIONS MÉTALLIQUES;

PAR MM. B. DELACHANAL ET A. MERMET.

(Laboratoire de l'École Centrale.)

Le fulgurator a été construit en vue de faciliter l'observation des spectres; ces études prennent chaque jour une importance plus grande, car le spectroscope, qui jusqu'ici n'a servi qu'à déceler la présence de certains corps, fournira peut-être bientôt, par la simple observation des raies spectrales, un mode nouveau aussi précis que rapide de dosage des éléments.

Quand on veut déterminer une substance au spectroscope, on la place ordinairement sur un fil de platine bouclé qu'on introduit dans la flamme d'un brûleur de Bunsen; ce procédé, quoique simple et commode, ne suffit plus si l'on veut faire une observation prolongée d'un sel volatil : il faut aussi placer le fil métallique dans une partie bien déterminée de la flamme, sous peine de voir le spectre qu'on observe chargé de raies spéciales dues à la partie intérieure de la flamme.

La température de cette flamme variant, le spectre d'un même métal peut être modifié : c'est ainsi que le chlorure de potassium ne donnera pas le même nombre de raies suivant que l'observation sera faite avec le brûleur de Bunsen ou avec l'appareil de M. Debray, qui donne une température plus élevée, grâce à l'injection d'un courant d'air; de là des incertitudes qui planent sur les essais, et rendent moins familier l'emploi du spectroscope.

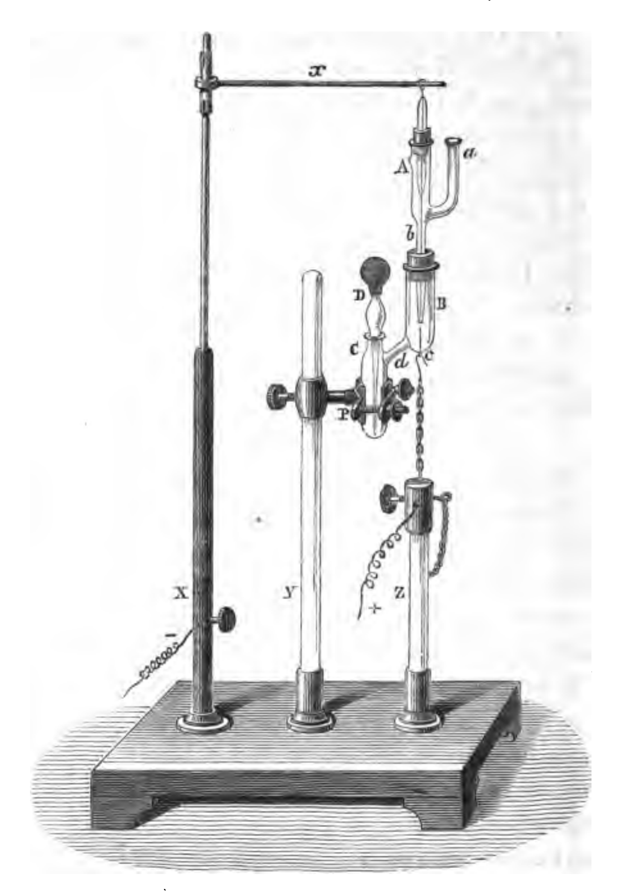
Les différents spectroscopistes ont recherché ou imaginé des appareils dans lesquels la durée du spectre soit suffisamment prolongée pour que l'étude en fût plus complète et plus minutieuse. On recommande, par exemple, l'emploi d'un tube vertical dont le fond est traversé par un fil de platine recourbé en boucle; dans ce tube, on place le liquide à analyser; au-dessus du niveau de ce liquide descend un second fil de platine qu'on rapproche plus ou moins de la surface; on observe ensuite une étincelle d'induction qu'on fait jaillir entre les deux électrodes de platine.

L'emploi de l'appareil précédent présente un certain nombre d'inconvénients : quand l'étincelle est courte, le ménisque, qui produit des absorptions, la cache en partie; si l'on veut éviter cela, on supprime ce ménisque en remplissant le tube, mais alors il y a des projections sur la fente de l'instrument; enfin, si l'étincelle est longue, elle se ramifie, éclate dans différentes directions, et le dépla-

cement du trait lumineux rend l'observation plus pénible.

Les inconvénients qui viennent d'être signalés disparaissent avec le tube fulgurator. Dans cet appareil, l'étincelle a une direction fixe permettant l'observation prolongée de spectres très-beaux et très-purs; comme le liquide tombe goutte à goutte, le ménisque supprimé ne trouble plus l'investigation; de plus, les électrodes étant enfermées dans un tube, le spectroscope est à l'abri de toute cause de détérioration. Un dernier avantage de cet appareil, c'est que, grâce à une disposition spéciale, le liquide examiné peut être recueilli; on pourra donc observer et dessiner des spectres pendant le cours même d'une analyse quantitative.

Le fulgurator se compose dans sa partie essentielle d'une partie capillaire traversée par un fil de platine; ce fil peut s'y mouvoir tout en permettant à un liquide de s'écouler goutte à goutte. Ce tube capillaire, surmonté d'un réservoir contenant la solution à examiner, traverse le bouchon d'un autre tube fermé placé au-dessous de lui; dans le fond de ce dernier passe un second fil de platine qui arrive en regard du premier. Si, après avoir réglé la distance des deux électrodes, on fait éclater l'étincelle dans le sens voulu, le courant électrique agit mécaniquement et facilite l'écoulement du liquide, l'appareil étant disposé devant la fente du spectroscope : les gouttes rendues lumineuses se succèdent avec une rapidité convenable et permettent l'observation facile et prolongée des raies spectrales. Un réservoir inférieur relié au tube du milieu par un ajutage latéral reçoit sans perte l'excès de liquide; de là on peut, à l'aide d'une pipette spéciale, le retirer pour le soumettre à d'autres expériences. Tout le système est soutenu par un support isolant. Les détails de l'appareil seront suffisamment compris par l'examen simultané de la figure et de la légende ci-après :



A tube-réservoir contenant la solution à examiner.

a petit tube communiquant avec A; il sert à introduire le liquide.

b tube capillaire traversé par un fil de platine; il passe par le bouchon de B.

B tube traversé à sa partie inférieure par une électrode de platine.

c électrode inférieure.

C réservoir destiné à recevoir l'excédant de liquide; il est relié à B par un ajutage latéral.

d ajutage faisant communiquer le tube B au réservoir C.

D pipette avec poire en caoutchouc; elle sert à transvaser le liquide excédant dans le tube *a*.

P pince à vis supportant tout l'appareil.

X tige métallique sur laquelle glisse une aiguille horizontale en cuivre, qu'on met en contact avec l'anneau de l'électrode supérieure de platine.

x aiguille en cuivre.

Y tige isolante, sur laquelle peut glisser la pince qui supporte le tube spectro-électrique.

Z tige isolante en verre, supportant une pièce métallique reliée par une chaînette en cuivre à l'électrode inférieure.

Cet appareil, que M. Lockyer a bien voulu présenter à la Société royale de Londres, nous servira à faire une série de recherches de chimie analytique, qualitative et même quantitative.

Dans les essais qui ont été faits jusqu'à présent pour appliquer la méthode spectrale au dosage des corps, on s'est servi soit de la flamme, soit de l'arc voltaïque. Nous espérons donner bientôt un procédé plus simple basé sur l'emploi de notre appareil légèrement modifié pour cet usage spécial.

Remercions, en terminant, l'habile constructeur, M. Alvergniat, des soins qu'il a bien voulu donner à la construction du tube fulgurator.

MÉMOIRE SUR LA DÉTERMINATION DU RAPPORT DES CENDRES RÉELLES AUX CENDRES SULFATÉES DANS LES PRODUITS DE L'INDUSTRIE SUCRIÈRE;

Par M. Charles VIOLLETTE,
Doyen de la Faculté des Sciences de Lille.

Présenté à l'Académie des Sciences le 12 octobre 1874.

L'incinération des produits sucrés, avec addition d'acide sulfurique, présente de tels avantages au point de vue de la rapidité de l'exécution et de la concordance des résultats,

que l'industrie sucrière n'a point hésité à en faire la base de ses transactions commerciales.

Dans ce mode d'analyse essentiellement pratique, l'addition de l'acide empêche le boursouflement de la masse et régularise l'incinération, mais change la nature et le poids des cendres, puisque tous les sels sont transformés en sulfates. Une convention est donc nécessaire pour interpréter les résultats de l'analyse.

On admet que les $\frac{9}{10}$ du poids des cendres sulfatées représentent très-sensiblement le poids des cendres réelles, c'est-à-dire celui qu'on trouverait par l'incinération directe de l'échantillon, sans addition d'acide.

Dans un Mémoire sur les sucres bruts de troisième jet, du Nord, présenté à l'Académie dans sa séance du 10 mars 1873 (*Comptes rendus,* t. LXXVI, p. 642), inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique* (4e série, t. XXIX, p. 514), j'ai montré que le coefficient 0,9, admis jusqu'ici, est trop élevé et que l'erreur qu'il entraîne est d'autant plus considérable que les cendres des sucres bruts sont plus riches en sels de soude et en carbonates alcalins.

Le présent travail a pour objet de déterminer le rapport exact qui peut exister entre les cendres réelles et les cendres sulfatées dans les sucres bruts, les mélasses et les betteraves.

I. — *Sucres bruts.*

On divise, comme on le sait, les sucres bruts en sucres de premier, de deuxième, de troisième jet, suivant qu'ils proviennent d'une première, d'une deuxième ou d'une troisième cristallisation des masses cuites.

Toutes les incinérations directes de ces diverses variétés de sucres bruts ont été faites en opérant à température aussi basse que possible sur des poids qui n'étaient jamais inférieurs à 100 grammes, en ayant soin de lessiver les

cendres lorsque cette opération était nécessaire. L'incinération des mêmes produits avec addition d'acide sulfurique a été faite sur des poids non moins considérables, en ayant soin, vers la fin de l'opération, d'élever la température au rouge vif pour décomposer les bisulfates, et de contrôler les résultats obtenus par une nouvelle calcination après addition d'acide.

SUCRES DE PREMIER JET. — *Premier échantillon, provenant des environs de Lille (sucrerie H. Collette, à Allennc-les-Marais, campagne* 1873-1874).

Cendres réelles..............	0,180	pour 100.
Cendres sulfatées............	0,260	»

Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,692

Deuxième échantillon, provenant de la sucrerie de Ponthierry (Seine-et-Marne), 1874.

Cendres réelles..............	0,90	pour 100,
Cendres sulfatées............	0,132	»

Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,681

SUCRES DE DEUXIÈME JET. — *Premier échantillon très-blanc, provenant des environs de Lille (sucrerie H. Collette, à Allennes-les-Marais, campagne de* 1873-1874).

Cendres réelles..............	0,780	pour 100.
Cendres sulfatées............	0,984	»

Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,792

Deuxième échantillon, très-roux, provenant des environs de Lille (sucrerie Dujardin, à Séclin, campagne 1873-1874).

Cendres réelles..............	1,620	pour 100.
Cendres sulfatées............	1,924	»

Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,842

SUCRES DE TROISIÈME JET. — *Échantillon moyen provenant de douze fabriques des environs de Douai (Nord), offrant un ensemble aussi complet que possible des différents modes de fabrication actuellement en usage (campagne* 1872-1873).

Cendres réelles	3,113 gr
Cendres sulfatées	3,780

Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,823

SUCRE DE TROISIÈME JET ANORMAL. — *Échantillon provenant d'une des usines de la Limagne, située aux environs de Clermont en Auvergne, contenant jusqu'à* 36,22 *pour* 100 *de sucrate de chlorure de potassium* (1872-1873).

Cendres réelles	8,990 pour 100.
Cendres sulfatées	10,330 »

Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,870

II. — *Mélasses.*

Les échantillons incinérés ont été préalablement amenés à la densité de 1384 à 15 degrés, soit à 40 degrés de l'aréomètre usuel, indiquant 66 degrés dans l'acide sulfurique concentré.

ÉCHANTILLON N° 1. — *Mélasse Degrave, à Moulle, arrondissement de Saint-Omer (campagne* 1869-1870).

Cendres réelles	10,302 pour 100.
Cendres sulfatées	13,260 »

Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,777

ÉCHANTILLON N° 2. — *Mélasse Lalouette, à Barbery (campagne* 1869-1870).

Cendres réelles	11,025 pour 100.
Cendres sulfatées	13,960 »

Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées. 0,7896

ÉCHANTILLON N° 3. — *Mélasse Baroche, de Saint-Leu (Oise) (campagne* 1869-1870).

Cendres réelles.............	10,315	pour 100.
Cendres sulfatées...........	12,720	»

Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,811

ÉCHANTILLON N° 4. — *Mélasse de Steene, près Dunkerque.*

Cette mélasse est formée par un mélange de plusieurs mélasses de la campagne 1869-1870, savoir : 1° mélasse Mahieu, à Capelle, près Dunkerque; 2° mélasse Degrave, à Moulle, près Saint-Omer; 3° égouttages de troisième jet de M. Clément, à Vaurains (Somme); 4° sirops de troisième jet cuits de l'usine de M. Ménier, à Roye (Somme).

Cendres réelles.............	10,762	pour 100.
Cendres sulfatées...........	13,400	»

Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,803

ÉCHANTILLON N° 5. — *Mélasse Fiévet, de Masny (Nord) (campagne* 1869-1870).

Cendres réelles...............	10,860	pour 100.
Cendres sulfatées............	13,730	»

Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,798

ÉCHANTILLON N° 6. — *Mélasse Fiévet, de Masny (Nord) (campagne* 1868-1869).

Elle provient des sirops de deuxième jet osmosés à 30 degrés B.

Cendres réelles.............	10,716	pour 100.
Cendres sulfatées...........	13,750	»

Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,780

ÉCHANTILLON N° 7. — *Mélasse de M. Gouvion, de Haussy (Nord).*

Cette mélasse est formée des égouts de quatrième jet, provenant des égouts de troisième, et de la queue des égouts de deuxième,

qui ont été déjà osmosés avant d'être amenés à cristallisation pour le quatrième jet. (Campagne 1869-1870.)

Cendres réelles.............	9,632 pour 100.
Cendres sulfatées...........	12,460 »
Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées..	0,772

ÉCHANTILLON N° 8. — C'est la mélasse provenant de l'échantillon précédent n° 7, osmosé, puis cuit pour donner des cinquièmes jets.

Cendres réelles..............	7,758 pour 100.
Cendres sulfatées.............	9,570 »
Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées..	0,810

ÉCHANTILLON N° 9. — *Eaux d'exosmose de M. Gouvion, de Haussy.*

Ces eaux proviennent de l'osmose de la mélasse échantillon n° 7; elles ont été amenées à la densité de 1384 à 15 degrés, c'est-à-dire à 40 degrés de l'aréomètre en usage dans le nord de la France.

Cendres réelles.............	20,138 pour 100.
Cendres sulfatées...........	24,830 »
Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées..	0,811

III. — *Betteraves.*

I. — *Betterave de Silésie, à collet blanc, de Cappelle (Nord), du poids de* 385 *grammes et d'une longueur égale à* 25 *centimètres, récolte de* 1873.

On a prélevé des tranches du poids de 10 grammes dans les parties supérieure, moyenne et inférieure de la racine, pour être soumises à l'incinération, l'épiderme ayant été enlevé.

La tranche n° 1 a été prise à 3^c du collet.
» n° 2 » à 7 »
» n° 3 » à 16 »

Les résultats de l'incinération directe, et après addition d'acide sulfurique, sont consignés dans le tableau suivant :

Tranches.	Cendres pour 100 de betteraves réelles.	Cendres pour 100 de betteraves sulfatées.	Rapport des deux cendres.
N° 1. Partie supérieure..	0,900	1,060	0,850
N° 2. Partie moyenne...	0,920	1,130	0,814
N° 3. Partie inférieure...	0,930	1,070	0,870
Moyenne des trois tranches.	0,917	1,087	0,845

II. — *Betterave de Silésie, collet rose, récoltée à Cappelle (Nord), en* 1873. — Son poids était de 810 grammes, sa longueur, tête comprise, 28 centimètres. Cette betterave, de forme régulière, est représentée par la figure suivante :

Fig. 1.



On a incinéré entièrement la tête, la partie supérieure près du collet, la partie moyenne et la partie inférieure, en ayant soin d'enlever préalablement l'épiderme, afin d'être parfaitement certain de ne laisser aucune portion terreuse dans les parties soumises à l'incinération. Cette opération

a été pratiquée à basse température, avec lessivage des cendres, pour la détermination des cendres réelles, après dessiccation préalable.

Tête.

N° 1. 30gr ont fourni : cendres réelles. 0gr,306 ou 1,02 p. 100.
N° 2. 30 » cendres sulfat. 0,408 ou 1,36 »
Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,750

Partie supérieure. Nos 3 et 4.

N° 3. 175gr ont fourni : cendres réelles. 1gr,367 ou 0,78 p. 100.
N° 4. 175 » cendres sulfat. 1,728 ou 0,99 »
Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,791

Partie moyenne. Nos 5 et 6.

N° 3. 130gr ont fourni : cendres réelles. 0gr,988 ou 0,76 p. 100.
N° 4. 130 » cendres sulfat. 1,202 ou 0,93 »
Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,822

Partie inférieure. Nos 7 et 8.

N° 7. 70gr ont fourni : cendres réelles. 0gr,557 ou 0,796 p. 100.
N° 8. 70 » cendres sulfat. 0,687 ou 0,98 »
Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,810

Les résultats qui précèdent sont résumés dans le tableau suivant :

Parties de la betterave.	Cendres pour 100 de betteraves		Rapport des deux cendres.
	réelles.	sulfatées.	
Tête	1,02	1,36	0,750
Partie supérieure	0,78	0,99	0,791
Partie moyenne	0,76	0,93	0,822
Partie inférieure	0,796	0,98	0,810
Moyenne des 4 parties	0,839	1,06	0,793
Moyenne des 3 parties de la racine	0,778	0,966	0,808

III. — *Betterave collet rose, récoltée à Chauny (Oise), en* 1873. Poids 700 grammes, figurée ci-après.

Fig. 2.



Le sol sur lequel cette betterave a été récoltée est beaucoup moins riche en principes salins que les terrains du Nord.

Partie supérieure. N°s 1 et 2.

N° 1,	100^{gr} ont fourni :	cendres réelles.....	$0^{gr},736$
N° 2.	100 »	cendres sulfatées...	0,897

Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,823

Partie moyenne. N°s 3 et 4.

N° 3.	100^{gr} ont fourni :	cendres réelles......	0,653
N° 4.	100 »	cendres sulfatées....	0,815

Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées.. 0,803

Partie inférieure. N°s 5 et 6.

N° 5.	60^{gr} ont fourni :	cendres réelles.	$0^{gr},410$	soit p. 100	0,681
N° 6.	60 »	cendres sulfat.	0,503	»	0,838

Rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées. 0,815

Le tableau suivant résume les résultats qui précèdent :

Parties de la betterave.	Cendres pour 100 de betteraves réelles.	Cendres pour 100 de betteraves sulfatées.	Rapport des deux cendres.
Partie supérieure	0,736	0,897	0,823
Partie moyenne	0,653	0,815	0,803
Partie inférieure	0,681	0,838	0,815
Moyenne	0,690	0,850	0,810

Le tableau suivant résume toutes les expériences qui précèdent :

NATURE DES PRODUITS.	CENDRES pour 100 du produit		RAPPORT des deux cendres.
	réelles.	sulfatées.	
I. — SUCRES BRUTS.			
1er jet (Nord)	0,180	0,260	0,692
1er jet (Seine-et-Marne)	0,090	0,132	0,681
2e jet, très-blanc (Nord)	0,780	0,984	0,792
2e jet, très-roux (id.)	1,620	1,924	0,842
3e jet, échantillon moyen (id.)	3,113	3,780	0,823
3e jet, anormal (Limagne)	8,990	10,330	0,870
II. — MÉLASSES (à 40°).			
N° 1. — Degrave	10,302	13,260	0,777
N° 2. — Lalouette	11,025	13,960	0,790
N° 3. — Baroche	10,315	12,720	0,811
N° 4. — Steene	10,762	13,400	0,803
N° 5. — Fiévet	10,860	13,730	0,798
N° 6. — Id. osmosées	10,716	13,750	0,780
N° 7. — Gouvion, osm. (av. osm.).	9,632	12,460	0,772
N° 8. — Id. (après osmose).	7,758	9,570	0,810
N° 9. — Eaux d'exosmose	20,138	24,830	0,811
III. — BETTERAVES.			
N° 1. — *Cappelle* (Nord).			
Partie supérieure	0,900	1,060	0,850
Partie moyenne	0,920	1,130	0,814
Partie inférieure	0,930	1,070	0,870
N° 2. — *Cappelle* (Nord).			
Tête	1,02	1,36	0,750
Partie supérieure	0,78	0,99	0,791
Partie moyenne	0,76	0,93	0,822
Partie inférieure	0,796	0,98	0,810
N° 3. — *Chauny* (Oise).			
Partie supérieure	0,736	0,897	0,823
Partie moyenne	0,653	0,815	0,803
Partie inférieure	0,681	0,838	0,815
Moyenne des betteraves	0,795	0,967	0,821

L'inspection des nombres inscrits dans ce tableau montre que, si le rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées n'est pas constant, au moins ce rapport est compris entre des limites peu étendues. Ainsi, les cendres réelles variant de 20,138 à 0,090, et les cendres sulfatées de 24,830 à 0,132, le rapport en question ne varie qu'entre 0,870 et 0,681.

Un pareil résultat n'a rien d'étonnant lorsqu'on sait que les cendres de tous les produits de l'industrie sucrière sont principalement formées de chlorures et de carbonates alcalins, en exceptant toutefois les cendres des sucres du premier jet.

Si les cendres ne contenaient que des chlorures de potassium et de sodium, des carbonates de potasse et de soude, comme 74,6 de chlorure de potassium donnent 87,1 de sulfate de potasse, que 58,5 de chlorure de sodium donnent 71 de sulfate de soude, que 69,1 de carbonate de potasse donnent 87,1 de sulfate de potasse, et que 53 de carbonate de soude donnent 71 de sulfate de soude, le rapport en question serait compris entre les nombres 0,856, 0,824, 0,793, 0,746.

Comme les cendres des produits de l'industrie sucrière contiennent, outre les produits précédents, des sulfates en proportion notable et des quantités minimes d'alumine, d'oxyde de fer, de chaux, d'acide phosphorique et de matières siliceuses qui ne subissent pas de variations sensibles sous l'influence de l'incinération, avec addition d'acide sulfurique, la limite supérieure 0,856 pourra être dépassée, d'autant plus que la proportion de ces matières sera plus considérable. C'est ce qui est arrivé pour l'échantillon de sucre anormal de troisième jet, provenant de la Limagne, dont les cendres (1) contenaient 1,06 de sulfate de potasse,

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIX, p. 530.

6,52 de chlorure de potassium, 1,37 de carbonate de potasse, 0,02 de carbonate de soude et 0,05 de matières insolubles. Dans cet échantillon, le rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées s'est élevé jusqu'à 0,870.

Mais on conçoit aussi que cette limite puisse être inférieure à 0,746, et c'est ce qui doit arriver lorsque, comme cela a lieu dans les sucres de premier jet très-purs, les cendres sont formées principalement d'oxyde de fer, d'alumine, de sulfate de chaux, de matières siliceuses, et ne contiennent que très-peu de chlorures et de carbonates alcalins.

En faisant abstraction de ces limites extrêmes, on voit que, dans les sucres bruts ordinaires de deuxième et de troisième jet ([1]), le rapport dont il est question reste compris entre 0,792 et 0,842 et que, en nombre rond, il diffère peu de 0,8.

Dans les sucres de premier jet, ce rapport serait plus faible, et d'après les deux analyses ci-dessus il serait voisin de 0,7.

Dans les mélasses de provenances les plus diverses, osmosées ou non, et même dans les eaux d'exosmose, ce rapport est compris entre 0,777 et 0,811, soit, en nombre rond, 0,8.

Dans la betterave, en faisant abstraction de la tête et ne

([1]) La composition moyenne des cendres provenant de douze échantillons de sucre de troisième jet des fabriques des environs de Douai (Nord), offrant un ensemble aussi complet que possible des différents modes de fabrication, est la suivante :

	gr
Sulfate de potasse	0,763
Chlorure de potassium	0,546
Carbonate de potasse	0,827
Carbonate de soude	0,733
Sable, argile, oxyde de fer, acide phosphorique, carbonate de chaux	0,255
Total	3,124

considérant que le tissu de la racine, ce rapport est compris entre 0,791 et 0,850.

En résumé, on voit qu'on pourra déduire, avec une approximation suffisante, les cendres réelles des cendres sulfatées dans tous les produits de l'industrie sucrière, en prenant les 0,7 du poids de ces cendres sulfatées pour les sucres de premier jet et les 0,8 de ce poids pour tous les autres produits, y compris la betterave elle-même.

De l'ensemble de ce travail on peut déduire les conclusions suivantes qui le résument :

1° Le coefficient 0,9, adopté par l'industrie sucrière pour l'analyse des sucres, est trop élevé.

2° On peut lui substituer, avec beaucoup plus d'exactitude, le coefficient 0,7, pour les sucres bruts de premier jet, et 0,8 pour les mélasses, les eaux d'exosmose, et même pour la betterave.

MÉMOIRE SUR LE FROID OBTENU AU MOYEN DE L'ÉTHER MÉTHYLIQUE ET SUR SES APPLICATIONS A LA CONSERVATION DE LA VIANDE;

Par M. TELLIER.

L'éther méthylique, découvert en 1835 par MM. Dumas et Peligot, est gazeux à la température ordinaire. Il se liquéfie à — 30 degrés sous la pression de $0^m,76$. Sa densité à l'état liquide est de 0,7117, l'eau étant prise pour unité.

Son odeur agréable ne cause ni fatigue, ni douleur; elle rappelle l'odeur de la pomme. Il ne paraît pas jouir de propriétés anesthésiques : on peut le respirer impunément. Sa flamme est vive et éclairante. Il se dissout dans l'huile sans s'altérer : aussi cette propriété est-elle utilisée dans

les machines pour la production du froid, où la même huile peut servir à lubrifier indéfiniment les pistons.

Le caoutchouc du commerce n'est attaqué que très-lentement par ce corps; il ne se dissout pas, mais paraît comme pulvérisé à la longue. Cette action étant très-lente, ce produit peut être employé avantageusement, concurremment avec le plomb, pour faire les joints des appareils destinés à recueillir l'éther méthylique.

La tension des vapeurs d'éther méthylique n'a rien d'exagéré. Aux différentes températures atmosphériques, elle reste dans des limites très-maniables.

Voici un tableau résumant ces tensions, déterminées par M. Regnault :

°	atm	°	atm
— 30........	0,75	0........	2,50
— 25........	0,94	+ 5........	3,00
— 20........	1,20	+ 10........	3,50
— 15........	1,40	+ 15........	4,10
— 10........	1,70	+ 20........	4,70
— 5........	2,10	+ 25........	5,50
		+ 30........	6,30

Les nombres qu'indique M. Regnault diffèrent un peu de ceux que j'ai trouvés. C'est ainsi qu'en plusieurs circonstances j'ai constaté que la température d'ébullition de l'éther méthylique, à la pression ordinaire, est de — 28 à — 30 degrés, suivant le degré de pureté de l'éther employé.

A la Sorbonne, dans le laboratoire de M. Jamin, lors d'une expérience qui y fut faite sur un échantillon que j'y avais apporté, on trouva — 28 degrés pour la température d'ébullition. Cet éther n'avait pas été assez desséché : aussi, après complète évaporation, laissa-t-il une petite quantité de liquide contenant de l'eau, de l'alcool et quelques bas produits entraînés. Du reste, comme pour presque tous les gaz, la dessiccation complète de l'éther méthylique est dif-

ficile à obtenir : son passage sur le chlorure de calcium desséché ne suffit pas.

Les différences que j'indique sont peu sensibles pour la pratique. Accordant au point de vue scientifique toute préférence aux chiffres de M. Regnault, je n'indiquerai plus qu'à titre de renseignements les pressions que j'ai constatées à de hautes températures, à l'aide d'un bon manomètre métallique.

Voici les chiffres tels que me les a donnés l'expérience :

o	atm
+41	$7\frac{6}{10}$
+44	$8\frac{2}{10}$
+47	$8\frac{3}{4}$
+63	$14\frac{5}{10}$
+72	$17\frac{5}{10}$

Préparation de l'éther méthylique liquide.

Le procédé généralement employé pour la préparation de l'éther méthylique, celui de MM. Dumas et Peligot, consiste à faire réagir par parties égales l'acide sulfurique sur l'alcool de bois.

On chauffe légèrement; l'éther se dégage entraînant de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux et diverses vapeurs empyreumatiques, qui se produisent surtout au début de l'opération, et qui tiennent aux impuretés de l'alcool employé. On se débarrasse de ces vapeurs en rejetant les premières parties de l'éther; quant à l'acide carbonique et à l'acide sulfureux, on les absorbe par la potasse, qui dessèche en même temps l'éther et permet de le recueillir convenablement purifié.

Il importe de faire le mélange d'acide sulfurique et d'alcool dans un vase à large ouverture, comme une capsule ou une terrine. On verse l'acide d'abord, puis on ajoute l'alcool, peu à peu, en agitant constamment; sans cette précaution, l'acide sulfurique, en raison de sa densité,

gagne la partie inférieure du vase, puis, réagissant brusquement, détermine une sorte d'explosion.

La présence de l'alcool méthylique paralyse l'action corrosive de l'acide sulfurique sur les vases métalliques. On peut, à son aide, conserver pendant deux ans environ des appareils où le mélange des deux corps subit sans cesse l'action de la chaleur, tandis qu'avec de l'acide sulfurique seul ils seraient bientôt corrodés.

Le feu doit être ménagé ; la réaction à un certain moment devenant fort vive, une partie du mélange accompagnerait le gaz.

La température ne doit pas dépasser 125 à 128 degrés. Il faut, par conséquent, placer dans le vase un thermomètre, afin de pouvoir cesser le feu au moment opportun. Au delà de 130 degrés, il y aurait décomposition de l'alcool, formation de charbon, production d'acide sulfureux et d'acide carbonique, tandis que le dégagement de l'éther cesserait presque complétement.

L'appareil qui convient le mieux à sa préparation en grand est représenté page 506 :

Le mélange à parties égales d'alcool méthylique et d'acide sulfurique n'est pas le plus favorable à la production abondante de l'éther : il faut augmenter la proportion d'alcool jusqu'à ce que le pèse-acide marque 34 degrés à la température ordinaire.

L'alcool méthylique doit être employé aussi pur que possible, à 90 degrés centésimaux au minimum, et mieux à 95, 96 ou même 98 degrés, quand on peut s'en procurer.

La déshydratation de l'alcool a une grande importance. En effet, lorsque la proportion d'eau est trop abondante, l'action de l'acide sur l'alcool s'affaiblit et devient même nulle. Comme le mélange a une assez grande valeur, puisqu'il renferme plus de la moitié de son volume d'alcool méthylique, qu'il n'est pas possible d'en retirer économiquement, il convient de prolonger autant que possible

sa durée. La présence de l'eau, dans ce même bain, favo-

Fig. 1.

C capacité contenant le mélange d'alcool méthylique et d'acide sulfurique destiné à la fabrication de l'éther méthylique. Ce mélange est maintenu à la température convenable par le serpentin D, recevant un courant de vapeur d'eau.

E serpentin condensant une partie des vapeurs entraînées par le courant d'éther produit. Le produit de cette condensation est reçu dans le réservoir F.

G laveur contenant une solution de potasse destinée à retenir les gaz acides qui se dégagent.

H capacité contenant du chlorure de calcium destiné à sécher les vapeurs d'éther méthylique.

A pompe de compression recevant les vapeurs d'éther méthylique séchées et les comprimant dans le condenseur B.

B condenseur liquéfiant l'éther sous l'influence de la pression produite par la pompe A et d'un courant d'eau ordinaire passant autour du serpentin.

R réservoir destiné à recevoir l'éther condensé. La bascule Q fait connaître la quantité d'éther qu'il contient.

rise l'action de l'acide sur les parois métalliques de l'appa-

reil; à tous ces titres, il importe donc d'éviter l'hydratation du mélange.

L'utilisation de l'alcool en excès ne cause pas de pertes sensibles. En effet, en faisant passer les vapeurs qui se dégagent par un premier serpentin (le serpentin E), constamment rafraîchi par un courant d'eau, on condense l'excès d'alcool avec les bas produits de l'opération, et une distillation ultérieure permet de le recueillir.

Quant aux vapeurs qui ont traversé ce premier serpentin sans se condenser, elles renferment de l'éther méthylique, de l'eau, diverses matières particulières, enfin de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfométhylique entraîné. Pour retenir ces produits accessoires, on fait passer le courant dans un bain contenant de la potasse, de la soude ou du sucrate de chaux. Les acides se fixent et la plupart des matières accessoires restent dissoutes dans ce bain, sa basse température favorisant leur condensation.

De là, les vapeurs arrivent sur du chlorure de calcium qui les dessèche, sinon complétement, au moins assez pour la pratique industrielle. Enfin elles arrivent à une pompe de compression qui, les aspirant au fur et à mesure de leur production, les refoule dans un condenseur où elles se liquéfient. De ce condenseur, elles se rendent dans un réservoir métallique suffisamment résistant, placé sur une bascule.

Lorsque le poids annonce que ce récipient contient une quantité suffisante d'éther, de 25 à 50 kilogrammes, on ferme les robinets du réservoir et celui du condenseur. On reçoit dans l'acide sulfométhylique le peu d'éther qui reste dans la conduite, pour le soumettre ultérieurement à la distillation. On détache le récipient, qui peut être expédié sans péril, à l'aide de certaines précautions.

Les récipients sont tous essayés à 30 atmosphères à la presse hydraulique, puis à 10 atmosphères avec une pression d'air. Cette dernière opération a pour but de déceler

les fuites imperceptibles que l'eau, malgré la pression, n'indiquerait pas suffisamment.

Ensuite, outre les joints soigneusement faits au plomb, on enferme le robinet dans une capsule en fonte soigneusement fixée au récipient par un joint étanche. En cet état, si une légère fuite se manifestait au robinet, elle n'aurait aucune importance, puisque son effet se limiterait à la capacité de la capsule.

On pourrait liquéfier les vapeurs par leur propre pression ; mais il y aurait peu de sécurité à soumettre à la pression de plusieurs atmosphères des appareils soumis à une cause d'altération telle que la présence de l'acide employé.

Dans le but de rendre l'opération continue, j'avais d'abord rendu constante l'alimentation de l'alcool, comme dans la fabrication de l'éther éthylique; mais, au bout d'un certain temps, l'alcool traversait le bain acide presque sans décomposition.

J'ai obtenu de meilleurs résultats en opérant comme il suit :

Lorsque le mélange a atteint 125 degrés, je le laisse quelque temps entre 125 à 128 degrés : je permets ainsi à tout l'éther possible de se dégager. Pour faciliter ce dégagement, je laisse même, sous l'influence de la pompe aspirante, se former un certain vide dans l'appareil. En ces conditions, j'obtiens le maximum de rendement utile, tout en ne dépassant pas la température indiquée.

Afin de ne pas dépasser cette température, ce dont j'ai indiqué l'importance, je préfère le chauffage à la vapeur au chauffage à feu nu : les coups de feu sont ainsi moins à craindre.

Lorsque l'éther a été extrait aussi complétement que possible, le mélange refroidi pèse 45 degrés, si la température de 128 degrés n'a pas été dépassée; il s'agit, pour le rendre propre à une nouvelle opération, de lui rendre de l'alcool méthylique et de le ramener à 34 degrés.

Pour cela j'introduis, à l'aide d'une pompe, une quantité convenable d'alcool méthylique. On chauffe de nouveau et toutes les réactions décrites se reproduisent.

La décomposition de l'alcool méthylique est presque toujours accompagnée de la production d'une matière bitumineuse. Cette matière, en se refroidissant, devient solide et couvre la surface du bain acide. En construisant l'appareil, il importe donc d'y ménager un trou de bras par lequel on puisse, de temps en temps, enlever ce bitume.

Production du froid par l'évaporation de l'éther méthylique.

L'éther méthylique, reprenant l'état gazeux à la pression ordinaire à 30 degrés au-dessous de zéro, enlève la chaleur aux corps voisins.

On reprend les vapeurs, au fur et à mesure, pour les liquéfier, à l'aide de la compression.

Lorsque les vapeurs se dégagent dans le frigorifère, elles se produisent à 15 degrés environ au-dessous de zéro. Leur tension à cette température est approximativement de $1\frac{1}{2}$ atmosphère; pour les condenser, on ne peut employer que de l'eau à la température ambiante, c'est-à-dire pour des pressions variant de 4 à 7 atmosphères : il faut donc les comprimer.

L'appareil employé à la fabrication de la glace se compose de trois parties principales :

La pompe de compression A,

Le condenseur B,

Le congélateur C.

Le mécanisme s'explique aisément.

Dans un réservoir D est logé l'éther méthylique. Ce réservoir est réuni par un tube au frigorifère C. Ouvrant le robinet qui le surmonte et le robinet *n* du frigorifère, l'éther s'échappe et vient remplir la capacité de ce dernier.

L'éther s'y vaporise, absorbant la chaleur qui l'envi-

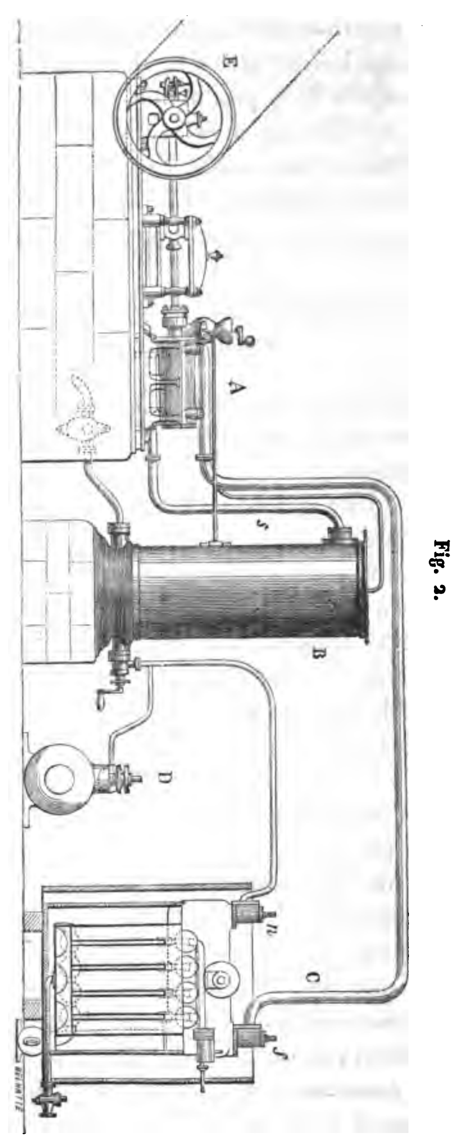


Fig. 2.

ronne. Les vapeurs ainsi formées s'échappent à travers le robinet *f*, et vont gagner la pompe de compression A, actionnée par la poulie-volant E, laquelle refoule par le tube *s* ces vapeurs dans le condenseur B, en les comprimant à une tension suffisante pour que la liquéfaction puisse s'opérer à la température de l'eau dont on dispose.

Cette eau pénètre dans le condenseur par sa base et sort par son extrémité supérieure, de manière que ce soit l'eau emportant le calorique, c'est-à-dire légèrement échauffée, qui soit toujours expulsée.

Le condenseur se compose d'une simple enveloppe en tôle contenant l'eau de condensation, dans laquelle plonge un serpentin condenseur. Le produit de la condensation s'échappe par la tubulure du socle qui, prolongée d'un tube, va rejoindre l'entrée *n* du frigorifère, et y rapporter, par conséquent, l'éther à l'état liquide. Là, une nouvelle vaporisation a lieu, reproduisant tous les phénomènes que nous venons de décrire.

Ainsi donc, vaporisation dans le frigorifère, et, par conséquent, arrivée de vapeurs d'éther méthylique à la pompe de compression A ; compression des vapeurs d'éther dans le condenseur B pour obtenir leur liquéfaction, et, par conséquent, retour de l'éther liquide au frigorifère.

Tel est le circuit qui s'exécute dans l'appareil.

Il est facile de comprendre que, une différence assez grande de pression existant entre le frigorifère et le condenseur, il faut, à la sortie de ce dernier, un organe qui intercepte la pression, sans cependant empêcher le liquide de s'échapper.

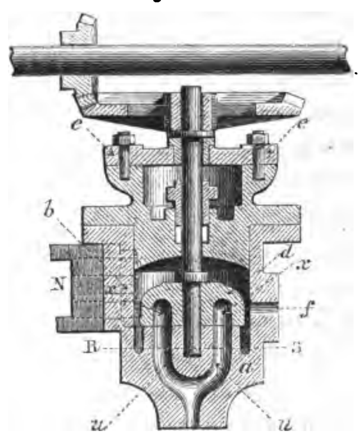
Cet organe était primitivement un flotteur; mais tout flotteur est sujet à des irrégularités : il a été remplacé par un appareil nommé *distributeur*, et que représente la *fig.* 3.

Cet appareil se compose d'un disque tournant *d*, lequel exécute constamment un mouvement gyratoire sur la base fixe *a*.

Celle-ci porte un canal géminé *uu*, qui est en communi-



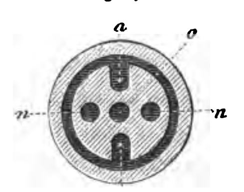
Fig. 3.



Distributeur.

nication avec le frigorifère; de plus, comme le montre la *fig.* 4, deux encoches *a*, *a*.

Fig. 4.



Coupe du distributeur.

Le disque *d* contient deux alvéoles *x*, *x*, et, comme l'éther liquide arrive librement par *f* dans la capacité que forme l'appareil, il résulte de cette disposition que chaque fois qu'une alvéole *x*, *x* (*fig.* 3) passe sur une des encoches *a*, *a*, elle se remplit d'éther; mais que chaque fois aussi qu'elle arrive sur un des orifices *u*, *u*, communiquant avec le frigorifère, elle se vide au profit de ce dernier.

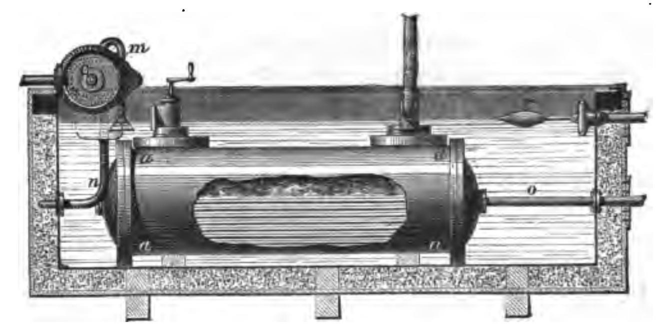
En ces conditions, c'est donc de l'éther liquide qui arrive

toujours au frigorifère, sans que la pression du condenseur puisse y avoir accès.

Le frigorifère que représente la *fig.* 1 est destiné à fournir des tables de glace. On peut le modifier de bien des façons.

La *fig.* 4 représente un frigorifère à courant liquide dont l'usage est important en bien des cas.





Frigorifère à courant liquide.

Il se compose d'une bâche en tôle, suffisamment isolée, dans laquelle est placée une dissolution de chlorure de calcium.

Un récipient métallique *a a a a* renferme l'éther méthylique qui se vaporise continuellement, comme nous le savons. Ce récipient est traversé par un très-grand nombre de tubes qui, par une calotte *n*, sont en rapport avec une pompe rotative *m*.

Celle-ci est destinée à puiser constamment la partie supérieure du bain de chlorure, et à refouler ce liquide dans les tubes du frigorifère, où il se refroidit.

Si l'action doit être locale, c'est-à-dire si l'on doit plonger dans la bâche des moules contenant les corps à refroidir ou à geler, les tubes du frigorifère débouchent librement dans la bâche, et dans ce cas le circuit établi par la pompe *m* se réduit à une constante agitation du bain.

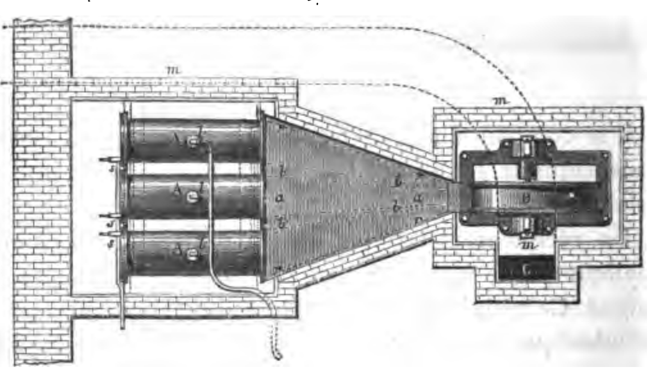
Si, au contraire, il faut porter au loin l'action frigorifique, les tubes du frigorifère débouchent dans une calotte qui, prolongée par un tube, porte au loin ce liquide et, par conséquent, l'action frigorifique.

Quand cette action a été produite, la solution de chlorure fait retour à l'appareil par l'intermédiaire du robinet à flotteur *r* : la production du froid à distance peut donc se faire aisément et sans qu'il y ait embarras ni surveillance.

Au lieu de courants liquides, on peut directement refroidir de l'air ou des gaz : il suffit pour cela de chasser, à l'aide d'un ventilateur, les gaz ou l'air à refroidir dans les tubes de ce genre de frigorifère.

La *fig.* 5 présente cette disposition.

Fig. 6.



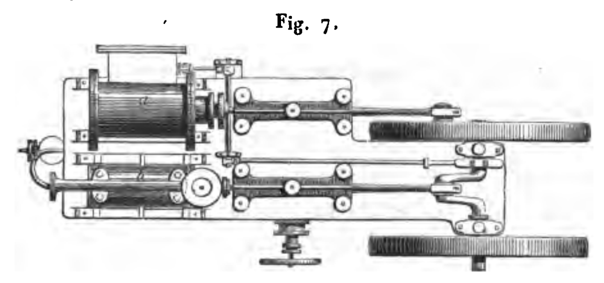
Production de l'air froid.

Enfin, dans bien des circonstances, et surtout pour les machines marines, il convient de supprimer l'emploi des courroies pour transmettre le mouvement à la pompe de compression. En ce cas on établit, sur le bâti même de cette pompe, un cylindre moteur qui, conjugué avec elle, lui donne directement le mouvement.

La *fig.* 6 montre l'appareil disposé pour cet usage.

En résumé, quelles que soient les actions à produire, l'appareil s'y prête aisément, grâce à la simplicité d'action de son fonctionnement. Il a l'avantage d'être mis instanta-

Fig. 7.



Machine marine.

nément en route, comme de pouvoir s'arrêter instantanément aussi, chaque fois que le besoin ou les exigences du travail peuvent le nécessiter.

RAPPORT FAIT A L'ACADÉMIE DES SCIENCES, PAR M. BOULEY, SUR LA MACHINE FRIGORIFIQUE PAR VAPORISATION DE L'ÉTHER MÉTHYLIQUE, IMAGINÉE PAR M. CH. TELLIER, ET SUR LA CONSERVATION DES VIANDES DANS L'AIR REFROIDI PAR CET APPAREIL.

(EXTRAIT.)

M. Ch. Tellier, ingénieur civil, a communiqué à l'Académie un travail qui a pour objet de lui faire connaître une machine frigorifique de son invention, et les résultats qu'il a obtenus en soumettant à l'action continue de l'air froid et sec des matières alimentaires susceptibles d'une putréfaction rapide, et particulièrement les viandes de boucherie.

La Commission chargée par l'Académie de l'examen de ce travail a pensé que la Communication de M. Ch. Tellier méritait de fixer l'attention, au double point de vue de la disposition de l'appareil à l'aide duquel on produit

le froid et de l'action que l'air, refroidi par son intermédiaire, exerce sur les matières putrescibles soumises à son influence.

M. Tellier conduit et distribue le froid à distance du frigorifère. Il a recours à un ventilateur qui force un courant d'air à passer entre les compartiments du réservoir spécial où se trouve contenue la solution refroidie du chlorure calcique, c'est-à-dire sur des surfaces métalliques maintenues à 8 ou 10 degrés au-dessous de zéro. L'air, en passant sur ces surfaces, ne se refroidit guère qu'à zéro. Le courant, du reste, varie à volonté, de façon qu'un trop grand abaissement de température ne puisse se produire. Il importe, en effet, que la viande ne soit pas gelée; car, après sa congélation, elle se décompose avec une très-grande rapidité.

L'air, en passant sur les surfaces refroidies des plaques des compartiments du réservoir, perd en grande partie son eau hygrométrique, qui se dépose sur ces surfaces à l'état de givre; il est admissible qu'avec cette eau il perd aussi une partie des germes qu'il tient en suspension. C'est donc de l'air froid en partie purifié de ses germes et relativement desséché avec lequel on peut constituer l'atmosphère du local dans lequel on veut soumettre les matières putrescibles à l'action du froid. Dans le cas où l'humidité de l'air serait telle qu'il ne se sécherait pas assez en passant sur les plaques du réservoir frigorifère, on doit compléter sa dessiccation à l'aide de vases contenant du chlorure de calcium, que l'on dispose dans l'intérieur du local, en nombre suffisant pour atteindre le résultat.

M. Tellier utilise le même air déjà refroidi, en le faisant circuler dans un système de conduits disposés à cet effet, comme pour la circulation de l'éther et celle de la solution de chlorure calcique.

Telle est la disposition du très-ingénieux mécanisme à l'aide duquel M. Tellier peut produire le froid par des

courants liquides et aériens et le maintenir au degré nécessaire dans les locaux où l'action de l'air froid sur les matières putrescibles doit être expérimentée.

Ce qui distingue essentiellement cet appareil et lui donne un caractère de nouveauté, c'est l'utilisation de l'éther méthylique à la production du froid. L'idée de cette utilisation appartient en propre à M. Tellier.

Voici maintenant les résultats des expériences faites, à l'usine d'Auteuil, sur les matières putrescibles soumises à l'action continue d'une atmosphère froide produite et entretenue par les moyens et dans les conditions qui viennent d'être spécifiées.

Ces matières ont été des viandes de boucherie, des volailles, des pièces de gibier et des crustacés. Introduites fraîches dans la chambre froide, elles y demeurent exemptes de toute putréfaction ; et si, lorsqu'elles sont mises en expérience, déjà la fermentation putride s'y était établie, ce mouvement s'arrête immédiatement.

Les viandes de boucherie conservent l'odeur de la viande fraîche et son aspect extérieur, à part, au bout d'un certain nombre de jours d'exposition dans la chambre froide, la teinte plus sombre de leurs coupes et un certain degré de dessiccation qui se produit à leur surface ; mais si l'on enlève une très-mince couche de cette surface plus sèche, exposée à l'air, la couleur de la viande fraîche apparaît à l'instant et témoigne de son état de complète conservation.

Les graisses se dessèchent également à leur surface, mais n'acquièrent pas d'odeur de rance. Bref, l'odeur des viandes, ainsi exposées, demeure celle qui leur est propre dans chaque espèce, sans aucune intervention des émanations par lesquelles s'accusent les fermentations qui s'emparent des matières animales humides, quand elles subissent les influences atmosphériques ordinaires.

Outre la dessiccation de leur couche la plus superficielle, les viandes exposées dans la chambre froide éprouvent une

diminution graduelle de leur poids, résultant de la perte, par évaporation, d'une certaine quantité de l'eau qu'elles contiennent. D'après les observations de M. Tellier, cette perte, au bout de trente jours, est de 10 pour 100; soit 10 kilogrammes pour 100 kilogrammes : ce qui fait par jour 3,33 par kilogramme. Passé ce délai, la perte causée par l'évaporation s'atténue; elle n'est plus, pendant la deuxième période de trente jours, que de 5 pour 100, soit 1gr,65 par kilogramme. Au delà, la dessiccation continue toujours, mais avec une très-grande lenteur; car, au bout de huit mois, la chair intérieure retient encore assez d'humidité pour conserver de la souplesse et rester dépressible sous la pression des doigts.

Cet état de sécheresse relative des surfaces exposées constitue pour les viandes une condition de leur conservation ultérieure, quand elles cessent d'être soumises à l'action du froid; car elle s'oppose à l'hydratation des germes et à leur développement. Un gigot de mouton, mis au froid le 3 janvier, en est sorti le 4 avril, et est resté exposé à la fenêtre d'une cuisine, chez le rapporteur de votre Commission, pendant les trois mois d'avril, mai et juin. Il n'a fait que s'y dessécher davantage; mais il est resté exempt de toute putréfaction, malgré les fortes chaleurs de la saison.

La durée de la conservation des matières organiques dans la chambre froide peut être considérée comme indéfinie, au point de vue de la *putrescibilité;* mais il n'en est pas tout à fait de même à l'égard de la *comestibilité.* Dans les quarante à quarante-cinq premiers jours, les viandes de boucherie conservées par le froid retiennent complétement leurs qualités comestibles. Il est même vrai de dire qu'elles s'améliorent, à ce point de vue, pendant la première semaine, en ce sens que, tout en conservant leur arome, elles acquièrent plus de tendreté et sont par cela même plus facilement digestibles. A part cette différence, tout à leur avantage, elles sont, pendant ce premier

laps de temps, tellement semblables aux viandes fraîches, qu'il n'est pas possible de les en distinguer.

A mesure que le temps de la conservation se prolonge, la tendreté des viandes s'exagère graduellement et, vers la fin du deuxième mois, leur saveur donne lieu à une sensation qui rappelle l'idée d'une matière grasse. Ces caractères sont surtout frappants lorsque les viandes mises au froid sont goûtées parallèlement avec des viandes fraîches. La comparaison immédiate leur devient nécessairement défavorable ; mais le jugement est autre quand on les goûte isolées et qu'on ne les apprécie comparativement que par ses souvenirs. Alors, sans les trouver aussi bonnes que les viandes fraîches, on les estime bien meilleures que lorsqu'on est appelé à faire des unes et des autres un examen comparatif immédiat.

Une question devait être examinée, celle de savoir si un quartier de bœuf entier se conserverait aussi facilement qu'un quartier de mouton. On pouvait se demander si, pendant le temps, nécessairement plus long, qu'un quartier de bœuf exigerait pour être refroidi jusque dans sa profondeur, des phénomènes de fermentation ne pourraient pas se produire autour de l'axe osseux. Des expériences ont été faites pour éclairer cette question : dans un cuissot de bœuf, pesant 70 kilogrammes, un thermomètre enfoncé au centre de la partie la plus charnue, soit à une profondeur de 18 centimètres, a mis trois jours pour descendre de + 36°, 6, température initiale, à zéro ; mais cette lenteur dans le refroidissement de la masse totale n'a pas eu d'inconvénient, d'abord parce que l'air de la chambre froide est absolument défavorable, par l'abaissement de sa température, à l'activité des germes, dont, du reste, suivant toutes les probabilités, il s'est en grande partie dépouillé, en perdant son eau hygrométrique ; et, en second lieu, parce que ce qui pouvait rester de germes fermentescibles dans l'atmosphère de la chambre froide n'a pu trouver les con-

ditions de la manifestation de son activité sur la couche extérieure de la pièce de viande, laquelle couche s'était mise, la première, en équilibre de température avec l'atmosphère du local. On peut ajouter, d'après les expériences faites sur des pièces de gibier déjà en voie de putréfaction au moment de leur introduction dans la chambre froide, qu'à supposer que des phénomènes de fermentation eussent le temps de se produire dans la partie centrale d'une grosse pièce de boucherie, pendant les trois jours qu'elle met à se refroidir, ces phénomènes s'arrêteraient immédiatement dès que la température serait descendue à zéro.

Les grosses pièces peuvent donc demeurer tout autant *imputréfiées* dans la chambre froide que celles de dimensions moyennes ou petites. La pureté de l'air de la chambre froide, son état de sécheresse relative et l'abaissement de la température sont pour toutes des conditions de préservation contre les atteintes de la putréfaction.

Ces conditions sont telles que des pièces de volaille et de gibier restent imputrescibles, quand bien même on les conserve entières, c'est-à-dire sans en extraire les intestins. Malgré l'amas de matières fermentescibles que renferme l'appareil intestinal, aucun phénomène putride ne se manifeste, et le foie lui-même conserve ses qualités comestibles, quoiqu'il soit au voisinage immédiat de ces matières.

Il n'est pas nécessaire, pour la réussite de l'expérience, que la température de la chambre frigorifique soit maintenue toujours rigoureusement à zéro. Les expériences d'Auteuil ont prouvé qu'elle pouvait osciller, sans inconvénient, dans les limites de 5 degrés environ, de + 3 à — 2. Il y a plus : pendant les fortes chaleurs du mois de juin dernier, trois fois, par suite de circonstance accidentelles, la température est remontée à + 8 degrés dans la chambre froide ; une fois même l'action frigorifique a dû être suspendue pendant trente-six heures, et malgré cela la conservation des viandes exposées n'a pas été compromise.

Les expériences dont il vient d'être rendu compte se sont prolongées du 29 novembre 1873 au 7 juillet 1874; et, comme la chaleur des mois de mai et de juin a été exceptionnellement élevée, ces expériences ont donné la démonstration que l'influence de la température extérieure a pu être complétement annulée par celle de la chambre froide, maintenue d'une manière à peu près constante au voisinage de zéro, sauf les quelques exceptions dont il a été parlé plus haut.

La connaissance de l'action conservatrice du froid sur les matières organiques doit être sans doute aussi vieille que l'humanité même, et tous les jours on a recours à cette vertu préservatrice pour mettre à l'abri de la putréfaction des matières alimentaires que l'on veut réserver. M. Tellier ne peut donc prétendre à cet égard à aucune invention; mais ce qui est nouveau dans le procédé qu'il a fait connaître à l'Académie, ce qui constitue une invention réelle, c'est l'idée de créer une atmosphère froide et sèche, dans laquelle les matières organiques que l'on veut conserver sont maintenues en permanence, atmosphère que l'on fait circuler incessamment de la chambre froide vers l'appareil frigorifique, et réciproquement, de manière à la maintenir toujours à la température que l'on peut appeler conservatrice, et à la dépouiller incessamment, par son passage sur les plaques du frigorifère, des vapeurs dont elle s'est chargée dans la chambre froide. Grâce à ce circulus, on bénéficie de l'abaissement de température une fois acquis, et l'air revient à la chambre froide desséché et purifié.

Tel est l'ingénieux procédé de conservation des matières organiques, et particulièrement des viandes de boucherie, dont M. Tellier a donné communication à l'Académie.

Votre Commission l'a reconnu efficace dans les conditions où elle l'a vu appliquer; mais elle croit devoir faire toutes ses réserves sur les applications industrielles qui

pourront en être faites. L'expérience seule peut prononcer sur sa valeur économique.

Quel que soit l'avenir qui, à ce point de vue, puisse être réservé à ce procédé, votre Commission vous propose d'adresser des remercîments à son inventeur pour la Communication très-digne d'intérêt qu'il en a faite à l'Académie.

Les Conclusions de ce Rapport sont mises aux voies et adoptées.

RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LES GAZ ET LES LIQUIDES CONDENSÉS PAR LE CHARBON POREUX;

PAR M. MELSENS,
Membre de l'Académie royale de Belgique.

(EXTRAIT.)

Diverses Communications faites à l'Académie royale de Belgique [1] ont fait connaître les résultats de mes recherches sur la condensation des liquides et des gaz par le charbon de bois, dont j'extrais les passages qui intéressent les physiciens.

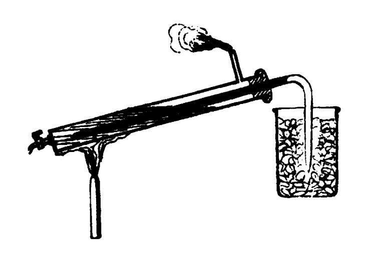
1. *Liquéfaction des gaz absorbés par le charbon.* — On introduit, aussi rapidement que possible, du charbon récemment calciné dans la longue branche d'un tube de Faraday, au fond de laquelle on place un petit tampon d'asbeste. Ce tube, qu'on laisse provisoirement ouvert aux deux bouts effilés, prêts à être fermés au chalumeau, est enveloppé d'un linge humide qu'on entoure de glace pilée, puis mis en communication avec les appareils fournissant

(1) Mémoires couronnés et autres Mémoires publiés par l'Académie royale de Belgique, t. XXIII, année 1873.

le gaz pur et sec sur lequel on veut expérimenter. On fait passer lentement un excès de gaz, après quoi l'on ferme les deux extrémités du tube à la lampe; on connaît le poids du charbon, le poids du gaz absorbé et le volume total de l'appareil.

Le tube, ainsi préparé (*fig.* 1), est placé dans un long manchon en fer-blanc rempli d'eau et portant une tubulure qui laisse échapper la vapeur; l'orifice supérieur de ce manchon est muni d'un bouchon que l'on garnit

Fig. 1.



d'un mastic ou d'un lut convenable pour empêcher la vapeur d'échauffer la courte branche plongée dans un mélange réfrigérant.

L'acide sulfureux ([1]), le chlore, l'éther chlorhydrique, le cyanogène, l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque, l'acide iodhydrique ont été liquéfiés par cette méthode.

J'ajoute que mes tubes ont été déjà chauffés à différentes reprises et que, pour les démonstrations dans les leçons, ils sont parfaitement suffisants; en effet, par le refroidisse-

---

([1]) En utilisant l'action de l'acide sulfurique sur le soufre dans des vases de fonte, on obtient, avec facilité et en grande quantité, l'acide sulfureux anhydre liquéfié. Je ne suis pas parvenu à déterminer le point d'ébullition exact de ce corps; mes nombreux essais confirment les expériences de M. V. Regnault.

La tension de vapeur de l'acide sulfureux liquide déterminée à 100 degrés C. a donné sensiblement $F = 20^{m},093$ ou $26^{atm},44$, d'après la formule de M. V. Regnault.

ment, on voit le gaz liquéfié dans la courte branche s'évaporer, bouillir et retourner au charbon, tandis que du givre se dépose extérieurement sur toute la partie du tube d'abord remplie de liquide, à l'intérieur.

Il est convenable, pour les gaz difficiles à condenser, de rendre la courte branche plus étroite que la grande.

2. *Réactions des gaz condensés.* — L'hydrogène sec se combine avec le chlore, à froid, à l'abri complet de la lumière, en passant sur du charbon saturé de chlore sec. Une partie de l'acide chlorhydrique formé se dégage, et cette combinaison est accompagnée d'un *abaissement de température* (1).

L'eau est décomposée, à froid et à l'abri de la lumière, au contact du *charbon chloré*; il se forme de l'acide chlorhydrique et le charbon se convertit en acide carbonique; une partie du chlore se dégage, mais on constate une légère élévation de température.

L'acide chlorosulfurique, qui ne s'obtient qu'avec lenteur et difficulté par l'action de la lumière solaire sur un mélange de chlore et d'acide sulfureux anhydre, s'obtient sans peine, et en quantité considérable, en faisant arriver simultanément les deux gaz dans de l'acide acétique cristallisable. On réalise le même effet en faisant passer ces gaz sur de la braise pure, qui les condense et provoque leur combinaison. Ces expériences réussissent dans une *obscurité complète*.

La lumière, ou les forces qu'elle représente, peut donc être remplacée par cette *action de contact*.

3. *Action des liquides au contact du charbon poreux.* — Les expériences de MM. Favre et Silbermann prouvent que la chaleur latente de vaporisation est inférieure à la

(1) L'effet thermique est complexe; en effet, une partie notable du chlore condensé reprend purement et simplement l'état de fluide élastique; le reste se combine et passe à l'état d'acide chlorhydrique.

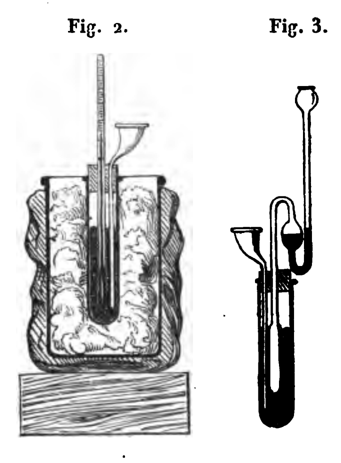
chaleur dégagée par la condensation de certains gaz dans les pores du charbon. D'autre part, Pouillet, en 1822, a reconnu le dégagement de chaleur produit, chaque fois qu'un solide est mouillé par un liquide.

L'élévation de température obtenue, au moyen du charbon et des liquides, donne des nombres plus élevés que ceux trouvés par Pouillet pour beaucoup de solides et de liquides sur lesquels il a opéré.

L'appareil suivant permet de faire voir ces effets dans les cours.

Un grand vase à précipité en verre mince (*fig.* 2) est

Fig. 2. Fig. 3.



entouré d'un essuie-main; on le remplit d'ouate cardée; au centre, on place un tube, bouché par un bout, en verre très-mince, d'une hauteur de 15 centimètres sur 2 de diamètre; un thermomètre donnant le dixième de degré C. plonge dans ce tube; il est maintenu par un bouchon garni de platine, et portant une rainure par laquelle passe le long bec d'un entonnoir destiné à faire écouler le liquide au milieu du charbon.

Le thermomètre peut être remplacé avec avantage par le thermoscope de la *fig.* 3 de la page 525.

En opérant sur 10 grammes de charbon et environ 25 centimètres cubes de liquide, on a obtenu une élévation de température de plusieurs degrés avec l'éther, l'alcool et le sulfure de carbone; avec 11 grammes de charbon et 97 grammes de brome, l'élévation de température a été de 30 degrés C.

J'appelle l'attention des physiciens sur la mesure de la force avec laquelle un liquide peut être attiré par une paroi solide.

En m'appuyant sur les données de MM. V. Regnault, Thomson et Joule, enfin sur le résultat obtenu par Pouillet, pour l'imbibition du charbon par l'eau (résultat bien plus faible que les miens), je crois pouvoir admettre que, pour l'eau, cette force d'attraction est mesurée par

$$\left(1,16 : \tfrac{1}{77}\right) \times 10 = 893 \text{ atmosphères};$$

en effet, une compression brusque de 10 atmosphères n'élève la température de l'eau que de $\frac{1}{77}$ de degré C., et l'imbibition du charbon par l'eau produit une élévation de température de $1^{\circ},16$ C. au minimum.

En adoptant ces données pour les autres liquides, mais en prenant les nombres 30, 17, 6 et 4, représentant, en degrés, l'élévation de température dans les circonstances de mes expériences, on arrive à :

$(30 : \frac{1}{77}) \times 10 = 23100$ atmosphères pour le brome;
$(17 : \frac{1}{77}) \times 10 = 13090$ » le sulfure de carbone;
$(6 : \frac{1}{77}) \times 10 = 4620$ » l'éther;
$(4 : \frac{1}{77}) \times 10 = 3080$ » l'alcool,

Ces nombres prouvent que la tension des liquides volatils au contact du charbon doit être très-affaiblie; et en effet, en tenant compte du poids du charbon et du liquide volatil qui l'imprègne, on voit qu'une grande quantité de ce liquide reste fixée sur le charbon, bien que celui-ci

soit porté à une température de beaucoup supérieure au point d'ébullition du liquide en expérience. En opérant dans un tube de Faraday, dont on refroidit la courte branche avec un mélange de glace et de sel marin, le charbon imprégné de son poids de brome le retient complétement, même lorsqu'on chauffe la longue branche dans un courant de vapeur d'eau.

SUR LE REFROIDISSEMENT ET LA CONGÉLATION DES LIQUIDES ALCOOLIQUES ET DES VINS;

PAR M. MELSENS,
Membre de l'Académie royale de Belgique.

(EXTRAIT.)

Depuis longtemps on exploite, dans le Nord, le sel marin des eaux de la mer après les avoir concentrées par congélation.

M. Balard a fait voir tout le parti qu'on peut tirer du refroidissement des eaux mères des marais salants pour l'extraction du sulfate de soude d'abord, et des sels de potasse ensuite.

M. Alvaro Reynoso a proposé la congélation dans le traitement des jus sucrés, en vue de l'extraction du sucre de canne; un procédé analogue avait déjà été indiqué par Astier et Parmentier pour le sucre de raisin.

Stahl paraît être le premier qui ait fait usage de la congélation pour concentrer le vinaigre, les vins et même la bière; mais, longtemps avant lui, Van Helmont avait attiré l'attention sur la congélation des vins; cependant je n'ai rencontré dans aucun de ses écrits l'exposé de recherches *expérimentales* faites à ce sujet.

On avait attribué généralement à Stahl cette observation.

Il a, du reste, le mérite d'avoir fait des expériences dont les résultats sont remarquables, en ce sens qu'il constate que les vins concentrés par la gelée deviennent forts et susceptibles de se conserver, pendant plusieurs années, dans les endroits aérés, alternativement chauds et froids, suivant les saisons, conditions dans lesquelles les vins ordinaires se seraient corrompus ou seraient devenus aigres dans l'espace de quelques semaines ([1]).

Dans son *Traité de Chimie* ([2]), p. 95 et suiv., Stahl discute la constitution des moûts cuits et de ceux qui proviennent des raisins récoltés dans de bonnes ou de mauvaises années; il fait voir les effets de la congélation, etc., et appelle l'attention sur le commerce, la préparation et la fabrication des vins allemands.

Quoi qu'il en soit, je pense qu'un extrait des œuvres de Van Helmont prouvera (ce que j'ai déjà énoncé plus haut) savoir : que c'est réellement lui qui, le premier, a fixé l'attention sur la question; malheureusement, à la suite d'une observation bien faite, il propose des explications et des applications entachées d'erreurs qui nous paraissent énormes ([3]).

Quelques recherches dans les œuvres d'auteurs plus anciens que Van Helmont me portent à croire que c'est bien réellement lui qui, le premier, avait observé ce moyen

---

([1]) STAHL, *Opuscules chimiques*, p. 418, cités par Geoffroy.

([2]) STAHL, *Fundamenta Chimiæ dogmatico-rationalis et experimentalis*, Pars III. Norimbergæ, 1747.

([3]) VAN HELMONT (*Tartari vini historia*). — *Spiritus vini deprimitur ad centrum vasis propter frigus.* — Cantabi, quos Bascones vocant, priusquam nostris associarentur Batavis, in venatum balenæ, sæpe sub Grœnlandia (quæ hodie defecisse putatur) subter Syrtes (Atalayas vocant) frigore preventi, vina cocta, alias sat generosa, habebant conglaciata. Circulis ideò a cado ademptis, nudam vini glaciem, forma vasis pristini, sub dio exposuerunt, ut unica deinceps nocte, residuum penitus congelaretur. Quo facto glaciem terebrabant, ac circa glaciei centrum occurrebat liquor colore amethysti, vini merus spiritus et igneus vitalisque liquor glaciari nescius. Glaciem itaque vini liquatam igni bibebant, redito sibi liquoris illius vitalis

de concentration des liquides alcooliques donnant, en définitive, un *esprit* qui ne se congelait plus par le froid. Toutefois, il est intéressant de relever que le poëte Ovide parle de vins *complétement* (?) congelés.

En 1469 le froid fut assez intense à Liége, d'après *Philippe de Commines :* « .... Par trois jours fut départi le vin qu'on donnoit chez le Duc aux gens de bien, qui en demandoient, à coups de cognée ; car il étoit gelé dedans les pipes, et falloit rompre le glaçon qui étoit entier et en faire des pièces que les gens mettoient en un chapeau ou en un panier, ainsi qu'ils vouloient. »

En 1543, lors du siége de Luxembourg, « les gelées furent si fortes, tout ce voyage, qu'on départait le *vin* de munition à coups de cognée; il se débitait au poids, puis les soldats le portaient dans des paniers » ([1]).

Ces faits viennent à l'appui des expériences de M. Boussingault; la nature des vins et les circonstances particulières de la congélation peuvent donc, dans certains cas, donner une masse compacte susceptible de se débiter en blocs solides.

Le mérite de Van Helmont consiste dans l'observation du fait de la séparation de l'eau et de l'esprit-de-vin; on attribue à tort, ce me semble, le mérite de cette découverte à Stahl; le passage déjà cité de la table des OEuvres de Van Helmont prouve bien qu'il a pu obtenir de l'esprit-de-vin par la congélation; on serait porté à croire qu'il a fait des expériences, sans cependant les décrire.

On trouve, dans les *Mémoires de l'Académie française,*

---

tantillo. Historia eo fine adducta, quò constet spiritum in vino, naturaliter fugere a frigore, seseque è proprio domicilio, ad centrum vini sensim recipere....

Ce passage se trouve à la table des œuvres de Van Helmont sous le titre de : *Spiritus vini e glacie.*

([1]) *Voir* Vin. — *Encyclopédie.*

année 1729, un Mémoire de Geoffroy le cadet sur la concentration du vinaigre par le froid.

Boerhaave avait concentré de la bière, du vin, du vinaigreet de la *saumure*, dans l'hiver de 1729, au moyen de la congélation.

Toutes ces données prouvent, du reste, que les observations modernes n'ont rien ajouté à ce que les anciens avaient observé, eu égard, bien entendu, au phénomène principal.

L'auteur de l'article *Vin*, de l'*Encyclopédie*, appelle très-particulièrement l'attention sur la congélation des vins, des vinaigres et des liqueurs de malt, opération qui permet d'enlever aux vins l'eau inutile et d'en retirer *la quintessence*, de faire de bons vins avec de petits vins, et, en opérant sucessivement, de fabriquer des vins très-forts, etc., en leur communiquant la propriété de se conserver sans altération.

Il conseille déjà l'emploi des mélanges réfrigérants et ne manque pas d'attirer l'attention sur l'importance de l'application de la congélation et *des grands avantages que l'on pourrait en retirer pour le commerce des vins*.

Il y a un peu plus d'un siècle que l'*Encyclopédie* a paru; il s'est écoulé environ un demi-siècle depuis la mort de Stahl et près de deux siècles et demi depuis la mort de Van Helmont; cependant ce n'est que depuis une vingtaine d'années que M. de Vergnette-Lamotte a repris les expériences avec succès, grâce à l'emploi d'appareils commodes et à l'usage bien entendu des mélanges réfrigérants.

A.-A. Parmentier, au commencement du siècle, avait étudié la concentration par le froid et donné des conseils au sujet de la congélation des vins; il avait même cherché à appliquer ce procédé à la fabrication du sucre de raisin, mais il considérait cette opération comme impraticable en grand dans le Midi de la France; il signalait que les glaçons

retirés des moûts étaient toujours sucrés et qu'il y avait perte de sucre.

Astier, pharmacien principal de la grande armée, a été, je crois, le premier qui ait cherché à appliquer industriellement la gelée à la concentration des moûts, mais il paraît avoir bientôt abandonné ce procédé.

J'arrive à mes propres expériences :

I. On sera peut-être étonné qu'on puisse trouver excellente de l'eau-de-vie portée à 20 degrés et même à 30 ou 35 degrés au-dessous de zéro ; le produit a paru, pourtant, exquis aux dégustateurs, et souvent d'autant plus moelleux qu'il était plus froid.

Lorsqu'on refroidit l'eau-de-vie jusqu'à — 30° environ, il faut se servir de petits godets en bois pour éviter la sensation du verre froid.

Vers 30 degrés au-dessous de zéro, les liquides alcooliques, renfermant environ la moitié de leur volume ou de leur poids d'alcool absolu, deviennent visqueux, sirupeux et parfois opalins. Ces liquides représentent les eaux-de-vie de consommation courante, *rhum* ou *cognac*, etc., dont la composition correspond, à peu près, à la formule $C^2H^6O, 3H^2O$, représentant 54 pour 100 d'eau et répondant au maximum de contraction des mélanges d'eau et d'alcool.

J'ai fait solidifier les eaux-de-vie (*cognac* ou *rhum*) d'abord vers — 40 ou — 50 degrés ; si on les prend à la cuiller en bois, en guise de glace ou de sorbet glacé, on est réellement étonné de la faible sensation de froid produite sur les organes.

La pâte qui fond sur la langue paraît moins froide que les *glaces* ordinaires ; beaucoup de dégustateurs, auxquels on a donné du cognac ou du rhum glacé, ont eu de la peine à admettre qu'ils avaient sur la langue des glaces qu'on aurait pu leur servir dans un vase en mercure congelé, et

qu'ils supportaient, sans inconvénient, le contact d'une substance refroidie par l'évaporation de l'acide carbonique solide, mélangé ou non d'éther, et capable de produire sur la peau la sensation et l'effet d'une véritable brûlure.

Mon savant confrère, M. Donny, de Gand, qui a répété mes expériences, m'écrit : *Plus de cent personnes ont goûté ce genre de glaces nouvelles, et toutes les ont trouvées agréables, à une température comprise entre* 40 *et* 50 *degrés au-dessous de zéro.*

Il faut aller jusqu'à — 60 degrés pour que l'on dise : c'est *froid;* rarement même ai-je entendu dire : *c'est très-froid.*

La température la plus basse que j'aie expérimentée a été de — 71 degrés. Si la quantité est considérable, cette glace produit un effet analogue à celui d'une cuillerée de soupe *un peu trop chaude.* Il faut absolument se servir d'une cuiller en bois; l'emploi d'une cuiller en métal pourrait occasionner une brûlure.

Cette eau-de-vie à — 71 degrés, déposée sur l'avant-bras sec, le cautérise légèrement, sans cependant le brûler comme le fait la pâte d'éther et d'acide carbonique solide. On ne peut s'empêcher de comparer ces phénomènes aux effets de *caléfaction.*

II. Des quantités égales de vins mousseux et non mousseux étant refroidies, l'augmentation apparente de volume est beaucoup plus considérable pour les vins mousseux que pour les vins ordinaires rouges ou blancs. Deux échantillons de vins mousseux m'ont donné, par bouteille, une augmentation de volume d'environ 60 centimètres cubes, tandis que les vins de la Côte-d'Or, non mousseux, ne m'ont donné qu'environ 15 centimètres cubes.

La moitié et même les deux tiers du volume des vins ordinaires, renfermant 11 à 12,5 pour 100 d'alcool, peut être congelée. La partie restée liquide, trouble d'abord, se

clarifie par le repos; les vins qui en proviennent se conservent mieux, ainsi que l'a vu M. de Vergnette-Lamotte, que les vins naturels; ils sont enrichis en alcool et en matières extractives; leur arome s'exalte comme leur couleur; ils perdent, par coagulation et précipitation, des matières albuminoïdes et des sels formant un magma plus ou moins abondant, etc.

D'après M. Boussingault, *les glaçons, après leur fusion, donnent un liquide alcoolique, et, par conséquent, ne sont pas, comme on le croit généralement, de l'eau congelée à peu près pure.*

On devait donc se poser la question suivante :

Peut-on retirer d'un vin de l'eau pure par la congélation?

Je crois avoir résolu ce problème, au point de vue pratique et industriel, en me plaçant dans des circonstances un peu différentes de celles que MM. Boussingault et de Vergnette-Lamotte ont choisies.

Je place le vin dans un mélange réfrigérant où il se prend en masse. Cette masse semi-solide, colorée en jaune pâle, pour les vins blancs, en rouge plus ou moins foncé pour les vins rouges, est un lacis de glaçons d'eau pure, emprisonnant du vin liquide comme une neige qui serait imprégnée d'eau colorée. Placée dans une toile métallique en forme de panier à salade, fixé à l'intérieur d'un vase destiné à retenir le liquide, la partie solide reste appliquée sur la toile métallique. Cette expérience réussit mieux au moyen d'une petite turbine à force centrifuge.

Dans ces conditions, j'ai pu recueillir une masse de glaçons presque incolores, même avec le vin rouge; le liquide provenant de la fusion de cette glace était sans saveur, ne renfermait pas ou presque pas d'alcool avec un peu de matière organique soluble dans l'eau. Cette eau devenait facilement le siége d'une végétation cryptogamique.

Avec des turbines industrielles on obtiendrait sûrement de l'eau pure ou presque pure et du vin retenant tout l'al-

cool et la presque totalité des résidus solides et solubles des vins.

A l'aide d'une presse à vis, et en opérant sur des vins naturels renfermant 10 à 12 pour 100 d'alcool, j'ai pu en retirer des glaçons s'élevant de 16 à 25 pour 100, en poids, du produit mis en expérience; ceux-ci, filtrés et pressés, ne renfermaient pas d'alcool ou n'en renfermaient que très-peu; ils ne laissaient que des traces de résidus solides, ne s'élevant parfois qu'à quelques millièmes du poids du liquide évaporé; ils renfermaient un peu de matière organique dégageant l'odeur de pain brûlé par la calcination, et laissaient une très-petite quantité de cendres alcalines.

J'ai retiré des vins blancs et rouges de Bourgogne au delà de 40 pour 100 de glaçons. Le vin, enrichi dans le rapport de 12 à 18,5 d'alcool environ, laissait, après la filtration, beaucoup plus de résidu par l'évaporation au bain-marie.

Avec des moyens frigorifiques convenables, des appareils mécaniques énergiques et un travail organisé industriellement, on pourrait donc améliorer les vins par la congélation, en leur enlevant de l'eau pure seulement.

Quel sera le caractère des vins après la congélation? C'est ce que l'expérience seule peut décider; il paraît cependant prouvé, d'après les expériences de M. de Vergnette-Lamotte, qu'il y aurait un grand intérêt à opérer la congélation sur certains crus de Bourgogne, qu'il s'agirait de disposer pour l'exportation. La congélation peut, dans beaucoup de cas, remplacer efficacement le *vinage*, pour l'amélioration des vins, et elle offre une grande ressource dans les mauvaises années.

Beaucoup de vins du midi de la France, d'Espagne, du Portugal, d'Italie et de Hongrie pourraient être congelés au lieu d'être soumis au vinage. Il en serait de même des vins légers, de consommation ordinaire, trop faibles pour supporter l'exportation.

Les producteurs et les commerçants possèdent donc aujourd'hui deux procédés d'amélioration et de conservation laissant aux vins leurs propriétés naturelles. Ces procédés peuvent se compléter ou être appliqués isolément.

La congélation conserve les vins en les enrichissant; *le chauffage* les met à l'abri des maladies. La congélation et le chauffage, se succédant, offrent donc des moyens certains pour écarter les chances désastreuses des années médiocres ou mauvaises et pour créer à la France un commerce d'exportation plus régulier et plus étendu.

Ces expériences avaient surtout pour objet de mettre hors de doute l'absence totale d'alcool dans la glace produite au milieu d'un liquide vineux. J'avais dû chercher, en conséquence, un procédé mécanique propre à produire l'exacte séparation des glaçons solides et du vin concentré. La turbine en usage dans les sucreries, pour séparer les cristaux de sucre des sirops qui les baignent, était naturellement indiquée pour cet objet, et je n'ai eu qu'à me louer de son emploi pour la solution du petit problème de Physique que je m'étais posé. Quant à l'application à faire de ce procédé pour l'amélioration pratique des vins, qui s'était offerte bientôt à ma pensée, j'ai appris que MM. Mignon et Rouart, habiles constructeurs d'appareils frigorifiques, ont déjà indiqué l'emploi de la presse hydraulique et de la turbine à force centrifuge pour le traitement des vins congelés, dans un brevet du 26 juin 1872, dont je n'avais pas connaissance lors de ma première publication.

NOTE SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX SULFUREUSES THERMALES DES PYRÉNÉES;

PAR M. E. FILHOL,
Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse.

Depuis quelques années M. Garrigou s'est donné la tâche de dénigrer par tous les moyens possibles les travaux que j'ai publiés sur la composition chimique des eaux sulfureuses des Pyrénécs. Je n'ai pas cru nécessaire de répondre à ses attaques, qui se sont produites le plus souvent sous une forme peu convenable, tant qu'elles n'ont paru que dans des journaux de Médecine ou dans des journaux politiques; mais je me crois obligé d'y répondre alors qu'elles ont trouvé place dans un Recueil aussi important que les *Annales de Chimie et de Physique*.

J'ai soutenu et je soutiens encore que les eaux sulfureuses thermales des Pyrénées donnent lieu à des réactions qui autorisent à les considérer comme tenant en dissolution un monosulfure alcalin. J'ai exposé, dans un Mémoire publié en 1873 ([1]), les motifs qui m'ont porté à persévérer dans la manière de voir que j'avais adoptée en 1853, et qui était conforme à celle qu'avaient adoptée avant moi Bayen, Anglada, Boullay, Henri... M. Félix Boudet, etc. Je crois inutile de reproduire aujourd'hui les arguments consignés dans ce travail, arguments qui ont conservé, si je ne m'abuse, toute leur valeur. Je me contenterai donc de rechercher si les faits mis en avant par M. Garrigou sont de nature à infirmer l'exactitude de ceux que j'ai signalés comme favorables à mon opinion.

J'ai décrit en 1853 deux procédés nouveaux pour dis-

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII.

tinguer une solution de monosulfure alcalin d'une solution de sulfhydrate de sulfure.

Le premier consiste à faire agir sur la solution un excès de sulfate de plomb bien pur, à filtrer et à examiner si la liqueur est devenue acide. On a, en effet, selon qu'on opère sur un monosulfure ou sur un sulfhydrate, les réactions suivantes :

1° $Na^2S^2 + 2(PbSO^4) = 2PbS + 2(NaSO^4)$

2° $NaHS^2 + 2(PbSO^4) = 2PbS + NaSO^4 + HSO^4$

Le second procédé consiste à agiter la solution avec un excès de carbonate de plomb pur, et à rechercher si de l'acide carbonique est mis en liberté.

Les choses se passeraient comme il suit :

1° $Na^2S^2 + 2(PbCO^3) = 2PbS + (NaCO^3)$

2° $NaHS^2 + 2(PbCO^3) = 2PbS + NaCO^3 + HO\,CO^2$.

Le premier moyen ne peut pas être employé avec succès quand il s'agit d'étudier les eaux sulfureuses des Pyrénées, parce qu'elles tiennent toutes en dissolution, à côté du composé sulfuré, des carbonates ou des silicates en quantité supérieure à celle qui serait nécessaire pour saturer l'acide sulfurique mis en liberté par l'action du sulfate de plomb sur un sulfhydrate. L'eau minérale ainsi désulfurée et filtrée ramène au bleu le tournesol rougi.

Un essai alcalimétrique exécuté sur l'eau sulfureuse prise à sa source permet de constater qu'on doit employer, pour faire disparaître la réaction alcaline, plus d'acide sulfurique qu'il n'en faudrait pour décomposer la quantité de monosulfure contenue dans l'eau, et à plus forte raison pour décomposer une quantité équivalente de sulfhydrate.

Il n'est donc pas possible que l'eau désulfurée par le sulfate de plomb soit acide.

M. Garrigou soutient pourtant que l'eau ainsi désulfurée

est franchement acide; il va même plus loin, car il indique la quantité d'acide sulfurique mise en liberté pendant la réaction du sulfate de plomb sur l'eau de la source Bayen. Je crois nécessaire de rappeler que, suivant M. Garrigou, *le sulfate de plomb subit au contact de l'eau distillée une dissociation partielle, et que l'eau dans laquelle on a délayé ce sel est légèrement acide* (1).

La conséquence d'un pareil fait, s'il était exact (ce que je nie formellement), serait qu'on doit bien se garder de recourir à l'emploi du sulfate de plomb pour étudier la nature du composé sulfuré des eaux minérales.

Employer, pour savoir si une eau deviendra franchement acide par suite d'une double décomposition, un sel qui lui-même rend l'eau distillée acide serait commettre une faute grave.

Je pourrais arrêter là mes observations, mais je crois nécessaire de montrer à quel point on peut s'égarer quand on apporte dans les discussions scientifiques le parti pris qui semble régner dans tous les écrits de M. Garrigou. Je vais donc citer textuellement ce qu'il a écrit à ce sujet (2) :

« J'affirme que toutes les eaux de Luchon, *complétement* désulfurées par le sulfate de plomb, *parfaitement neutre,* deviennent acides. M. Filhol avait dit que ces eaux désulfurées par le sulfate de plomb étaient très-légèrement alcalines, ce qui est inexact. *L'acidité provient bien de l'acide sulfurique mis en liberté par l'acide sulfhydrique du principe sulfuré tenu en dissolution dans l'eau.* En effet, l'eau de Bayen a été désulfurée, le 19 septembre 1874, par de l'azotate d'argent; elle a fourni $0^{gr},0085$ d'acide

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXXIX, p. 489.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXXIX, p. 684.

sulfurique total par litre. Désulfurée par le sulfate de plomb *parfaitement neutre,* elle a fourni $0^{gr},1156$ *d'acide sulfurique. Il y a donc eu* $0^{gr},1071$ $(0,1156 - 0,0085)$ *d'acide sulfurique produit par la transformation des principes sulfurés en sulfate et en acide sulfurique.* Or nous avons pu calculer, par la pesée directe du soufre total de ces principes sulfurés, que tout ce soufre (0,0294), par litre, pouvait donner $0^{gr},0717$ de monosulfure de sodium. (En admettant, pour le calcul actuel, du monosulfure et non du sulfhydrate, je me mets dans des conditions qui ne sont pas exactes, et qui sont favorables à la théorie du monosulfure.) Ces $0^{gr},0717$ de monosulfure de sodium représentent 0,0569 de soude, qui exigent, pour être saturés, $0^{gr},0753$ d'acide sulfurique. Si donc, sur les 0,1071 d'*acide sulfurique,* nous en prenons 0,0753 pour saturer les 0,0569 de soude, il en reste encore 0,0338 qui ne peuvent être attribués qu'à l'acide sulfhydrique, soit libre, soit combiné au sulfure que l'eau tenait en dissolution. »

Je suis vraiment désolé d'avoir à réfuter de pareilles assertions, et de me trouver dans la nécessité de donner à mon contradicteur une leçon de Chimie élémentaire.

Les équations :

1° $Na^2S^2 + 2(PbSO^4) = 2PbS + 2(NaSO^4)$,

2° $NaHS^2 + 2 PbSO^4) = 2PbS + NaSO^4 + HSO^4$

montrent, comme je l'ai dit plus haut, que la quantité d'acide sulfurique introduite dans l'eau désulfurée par le sulfate de plomb doit être la même, quelle que soit la nature du composé; elle serait la même si tout le soufre existait dans l'eau minérale à l'état d'acide sulfhydrique : on aurait alors

$$H^2S^2 + 2(PbSO^4) = 2PbS + 2(HSO^4).$$

Dans le cas actuel, cette quantité d'acide sulfurique ne peut pas dépasser $0^{gr},0735$; en effet, 0,0717 de monosul-

fure de sodium contiennent 0gr,0294 de soufre et équivalent à 0gr,0514 de sulfhydrate, qui contiennent la même quantité de soufre. Or 0,0735 d'acide sulfurique contiennent aussi 0,0294 de soufre.

Il est donc rigoureusement impossible que 1 litre d'eau de la source Bayen ait fourni 0gr,1071 d'acide sulfurique. Il faudrait, pour que l'eau minérale eût donné cette quantité d'acide, qu'elle renfermât 0gr,1044 de monosulfure de sodium, contenant 0,0428 de soufre au lieu de 0,0717 de monosulfure, ou 0,0749 de sulfhydrate au lieu de 0,0514.

J'ai donc le droit de dire que tous les raisonnements contenus dans ce passage du travail de M. Garrigou reposent sur des expériences mal faites et sur des calculs inexacts.

L'analyse de la source Bayen, que M. Garrigou a publiée en 1872 [1], va nous permettre de nous rendre compte de ces erreurs.

Je cite textuellement :

1 litre d'eau contient :

	gr
Sulfhydrate de sulfure	0,102
Équivalent à monosulfure	0,074
Hyposulfite de soude	0,003
Acide sulfurique	0,025
» phosphorique	traces
» carbonique	0,007
» silicique	0,091
» borique	traces
Alumine	0,005
Fer	»
Chaux	0,062
Magnésie	0,004
Potasse	0,008
Soude	0,031

---

(1) *Monographie des eaux de Bagnères-de-Luchon*, p. 334.

Chlore........................	0,041 ?
Lithine, constatée, non dosée.	
Antimoine, constaté, non dosé.	
Plomb »	
Bismuth »	
Manganèse »	
Fluor »	
Cuivre........................	?
Matière organique..............	0,009

Les deux premières lignes de cette analyse montrent que M. Garrigou pense qu'il suffit, pour transformer une quantité donnée de NaS en une quantité équivalente de NaSHS, d'ajouter HS à NaS, tandis qu'il faut substituer à la moitié du sodium une quantité équivalente d'hydrogène ([1]).

Pour que 0,074 de monosulfure fussent l'équivalent de $0^{gr},102$ de sulfhydrate, il faudrait que le poids de l'équivalent de l'hydrogène fût supérieur à celui du sodium; au lieu de peser 1, l'équivalent de l'hydrogène devrait peser 52,6.

Une erreur de la même nature se reproduit dans le livre de M. Garrigou, à propos de toutes les autres sources de Bagnères-de-Luchon; je la retrouve dans l'analyse de l'eau de Saint-Boès qu'il a publiée en 1872.

D'après cette dernière analyse, $0^{gr},0571$ d'acide sulfhydrique équivalent à $0^{gr},1309$ de monosulfure de sodium et à 0,1880 de sulfhydrate de sulfure de sodium, ou à 0,1956 de sulfhydrate de sulfure de calcium ([2]), ce qui suppose encore que l'équivalent de l'hydrogène pèse plus que celui du sodium, et que l'équivalent du calcium pèse plus que celui du sodium.

([1]) $0^{gr},0740$ de monosulfure de sodium contiennent 0,0303 de soufre, tandis que 0,1020 de sulfhydrate en contiennent 0,0582. Ces quantités ne s'équivalent donc pas.

([2]) *Étude géologique et chimique sur les eaux sulfureuses et bitumineuses de Saint-Boès*, par M. Garrigou, p. 12 et 13; Pau, 1872.

Dans cette même analyse, M. Garrigou dit qu'il a vu à Saint-Boès, dans les anfractuosités d'un calcaire, des cristaux octaédriques ET CUBIQUES [1] DE SOUFRE. Le soufre serait donc trimorphe?

Mais revenons à l'analyse de l'eau de la source Bayen.

Parmi les corps qui existent dans cette eau, l'acide sulfurique et le chlore peuvent seuls, en agissant sur les bases, produire des composés neutres aux réactifs colorés. (Je ne tiens pas compte de l'acide phosphorique, dont la quantité est insignifiante.) Tous les autres acides (silicique, carbonique, borique) forment avec les bases des sels qui, étant dissous, exercent sur les réactifs colorés une réaction alcaline. Or, si l'on forme des chlorures et des sulfates avec des quantités convenables de base, il reste un excès de ces dernières qui est bien supérieur à ce qui serait nécessaire pour saturer l'acide sulfurique mis en liberté par l'action du sulfate de plomb sur $0^{gr},0531$ de sulfhydrate. Cet excès de bases ne peut exister dans l'eau qu'à l'état de carbonates ou de silicates.

Une eau minérale ainsi composée devrait être alcaline après avoir été désulfurée par le sulfate de plomb, et elle le serait également si l'on admettait qu'elle ne contient que du sulfhydrate, car le sulfhydrate mettrait en liberté 0,0379 d'acide sulfurique, et les carbonates ou silicates existant dans le liquide désulfuré pourraient en saturer 0,0722.

Passons à la deuxième série d'expériences, qui est relative à l'action du carbonate de plomb.

Pour effectuer cette expérience, M. Garrigou agite un volume déterminé d'eau sulfureuse avec du sulfate de plomb; l'eau est ensuite abandonnée au repos, et, quand elle est bien limpide, il la décante et dose l'acide carbo-

[1] *Loc. cit.*, p. 4.

nique dans le liquide décanté. C'est l'acide carbonique préexistant. Cette expérience doit fournir un résultat inexact si l'eau contient à la fois un sulfhydrate et des carbonates alcalins, car l'acide sulfurique mis en liberté par l'action du sulfate de plomb sur le sulfhydrate doit décomposer les carbonates et donner un chiffre exagéré pour l'acide carbonique préexistant.

M. Garrigou procède ensuite à un deuxième dosage sur de l'eau désulfurée par le carbonate de plomb. L'excès d'acide carbonique fourni par cette deuxième opération représente, suivant lui, l'acide sulfurique du sulfhydrate.

Je n'ai jamais constaté cet excès d'acide carbonique dans le cours de mes expériences.

M. Garrigou assure que *si l'on traite un volume notable d'eau de la source Bayen et de toutes les sources sulfurées de la station par le carbonate de plomb, on obtient un dégagement très-sensible, même à l'œil, d'un gaz que l'analyse démontre être de l'acide carbonique.*

$0^{gr},0531$ de sulfhydrate doivent mettre en liberté $0^{gr},0208$ d'acide carbonique, ou environ $10^{cc},5$. On a de la peine à comprendre que 1 litre d'eau ne puisse pas les tenir en dissolution. Admettons pourtant que l'effervescence a lieu; elle doit déterminer une perte d'acide carbonique, et le résultat sera inexact.

Je pourrais faire passer sous les yeux de mes lecteurs beaucoup d'autres erreurs de M. Garrigou, mais je me contenterai d'emprunter à sa monographie des eaux de Bagnères-de-Luchon deux citations importantes.

On a vu plus haut que M. Garrigou s'appuie pour prouver l'existence d'un sulfhydrate dans les eaux minérales des Pyrénées, sur le dosage de l'acide sulfurique dans l'eau désulfurée par un excès de sulfate de plomb. Il est assez naturel, d'après cela, de penser qu'il considère le

sulfate de plomb comme donnant en pareil cas des résultats exacts. Or voici ce qu'on lit dans son livre (1) :

Mais je condamne complétement l'emploi du sulfate de plomb pour la transformation du sel sulfuré, le sulfate de plomb entraînant des erreurs d'autant plus grandes que l'eau à analyser contiendra une plus grande quantité d'acide sulfhydrique, et que l'on aura attendu plus longtemps pour filtrer l'eau additionnée de sulfate de plomb.

Un peu plus loin M. Garrigou admet que la réaction qui a lieu entre le sulfate de plomb et le monosulfure de sodium peut donner des résultats exacts, et il ajoute :

« Mais il n'en est plus de même lorsque l'eau contient à côté du monosulfure alcalin de l'acide sulfhydrique, soit libre, *soit lui-même combiné avec le monosulfure pour former du sulfhydrate de sulfure.* »

Suivant M. Garrigou, lorsqu'on fait agir du sulfate de plomb sur de l'eau tenant en dissolution, soit de l'acide sulfhydrique, soit un sulfhydrate, la couleur noire du sulfure de plomb qui s'était produite au premier moment disparaît, si bien que le dépôt finit par être blanc.

M. Garrigou donne de ce fait une explication des plus remarquables, sur laquelle je crois devoir appeler l'attention des chimistes. Je vais la citer textuellement :

« Voici en effet ce que nous apprend la pratique :

» Si l'on jette dans une solution d'acide sulfhydrique une quantité de sulfate neutre de plomb, il se produit sur-le-champ un précipité noir; mais peu à peu ce précipité noir se transforme en précipité blanc, et si l'on donne à l'eau le temps de laisser reposer ce lourd précipité, on voit qu'elle conserve néanmoins une couleur d'autant plus laiteuse qu'il y avait une plus grande quantité d'acide sulfhydrique et de sulfate de plomb.

(1) *Loc. cit.*, p. 321 et 322.

» Essayons, avec la théorie, d'expliquer ces faits.

» Nous pouvons, en premier liéu, poser l'équation suivante, qui représente la première partie de l'opération :

$$HS + PbO,SO^3 = PbS + SO^3HO.$$

» Dans ces conditions nous avons, par suite de la réaction exprimée dans le second membre de l'équation, mis en présence du sulfure de plomb et de l'acide sulfurique. *Or l'acide sulfurique réagissant sur le sulfure de plomb le décompose, et fait de nouveau dégager de l'acide sulfhydrique. Mais cet acide sulfhydrique, trouvant encore de l'acide sulfurique, est décomposé par ce dernier, en soufre qui se précipite et en hydrogène qui se dégage* (¹). On a, par suite,

$$PbS + SO^3 + HO = PbO, SO^3 + HS$$

et aussi

$$HS + SO^3 = SO^3 + H + S. »$$

M. Garrigou conclut, de tout ce qui précède, que le dosage du soufre contenu dans une eau minérale contenant de l'acide sulfhydrique libre ou un sulfhydrate, exécuté en déterminant la quantité d'acide sulfurique contenue dans le liquide désulfuré par le sulfate de plomb, est *complétement fautif et inexact.*

Mais, s'il en est ainsi, quelle confiance pouvons-nous avoir dans les résultats des observations de M. Garrigou, que nous avons citées plus haut? N'a-t-il pas fait agir du sulfate de plomb sur une eau minérale qui, selon lui, contient un sulfhydrate, et ne dit-il pas qu'il a obtenu des quantités d'acide sulfurique qui concordaient sensiblement avec celles que faisait prévoir la théorie?

(¹) Quand on opère sur l'eau de la source Bayen, la quantité totale d'acide sulfurique mise en liberté atteint à peine 38 milligrammes par litre. C'est l'acide sulfurique ainsi dilué qui décomposerait le sulfure de plomb et l'acide sulfhydrique.

Les chimistes qui prendront la peine de lire le dernier passage du livre de M. Garrigou, que je viens de citer textuellement, trouveront peut-être comme moi que la décomposition du sulfure de plomb par une eau contenant 38 millioniėmes de son poids d'acide sulfurique est un fait très-extraordinaire, et que la décomposition de l'acide sulfhydrique en soufre qui se dépose et en hydrogène qui se dégage, provoquée par un acide encore plus dilué, n'est pas moins extraordinaire. Je me garderai de rien ajouter à ce que je viens de dire, car commenter d'aussi belles découvertes serait s'exposer à en affaiblir le mérite. Quoi qu'il en soit, je maintiens l'exactitude de mes observations sur la nature du principe sulfuré des eaux thermales des Pyrénées, et je regarde comme certain que, si la théorie que je soutiens doit être renversée, ce sera par des expériences plus sérieuses et mieux conduites que celles dont je viens de discuter la valeur.

MÉMOIRE SUR LA DISTRIBUTION DU SUCRE ET DES PRINCIPES MINÉRAUX DANS LA BETTERAVE;

PAR M. CHARLES VIOLLETTE,
Doyen de la Faculté des Sciences de Lille.

Présenté à l'Académie dans sa séance du 19 octobre 1874.

Les recherches de M. Decaisne sur l'organisation anatomique de la betterave [1] ont établi qu'il existe dans cette racine trois tissus différents : 1° le parenchyme celluleux général (tissu cellulaire); 2° le tissu vasculaire,

[1] Recherches sur l'analyse et la composition de la betterave à sucre, par E. Peligot, et sur l'organisation anatomique de cette racine, par J. Decaisne. — Mémoires présentés à l'Académie, 28 novembre 1838. — Librairie L. Mathias, quai Malaquai, n° 15, Paris, 1839. Brochure in-8°, et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. VIII, p. 46; 1839.

formé de vaisseaux réticulés qui doivent à leurs parois plus épaisses l'aspect de veines blanchâtres opaques, sous lequel leurs faisceaux se présentent; 3° enfin le tissu cellulaire allongé, plus fin, plus délicat et plus transparent qui accompagne ces vaisseaux, et qui, par rapport à eux, se trouve toujours placé plus extérieurement; tissu qui, par sa position et par les vaisseaux du latex qu'il renferme, correspond en même temps au tissu ligneux et au tissu fibreux cortical ou liber.

Le savant rapporteur, M. Ad. Brongniart, chargé de rendre compte à l'Académie des deux Mémoires de MM. Peligot et Decaisne, après avoir reconnu dans son rapport combien il était important de déterminer le mode de répartition de la matière sucrée entre ces trois sortes de tissus, s'exprime de la manière suivante ([1]) :

« Tout le monde s'accorde à reconnaître, dit-il, que le parenchyme général (tissu cellulaire) ne contient que peu ou point de sucre. L'absence complète de cette substance paraît une opinion trop exclusive; mais il est certain qu'au goût même cette partie est moins sucrée que les zones cellulo-vasculaires.

» Ce serait donc ou dans les vaisseaux mêmes, ou dans les cellules d'une forme ou d'une texture spéciale qui les accompagnent que le sucre se déposerait. »

Les recherches ultérieures de Payen ([2]) sont venues corroborer cette opinion par des données numériques fournies par l'analyse de la betterave disette et de la betterave à sucre. Ce savant dit, dans les conclusions de son Mémoire : « que le sucre est sécrété, pour la plus grande partie, dans le tissu des betteraves qui accompagne les faisceaux vascu-

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. VIII, p. 49; 1839.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIV, p. 909 et suiv.; 1847.

laires, tissu spécial formé de cellules cylindroïdes étroites, décrites et figurées par M. Decaisne », désigné plus tard sous le nom de *tissu saccharifère*.

Dans son *Précis de Chimie industrielle*, Payen est encore plus explicite. En décrivant les différents tissus qui composent la betterave, il dit [1] : « Le tissu particulier, à petites cellules cylindroïdes ou prismatiques, entourant les faisceaux vasculaires, forme les zones les plus blanches; c'est le plus volumineux dans les bonnes variétés, et *celui qui contient la sécrétion du sucre.* » Plus loin il ajoute [2] : « Les zones blanchâtres A, B, C, D, E montrent dans cette coupe les tissus saccharifères entourant les vaisseaux; les portions intermédiaires entre ces zones contiennent *très-peu ou ne renferment pas de sucre* », et un peu plus loin (p. 265, ligne 13) : « Entre ces cercles (de tissu saccharifère), le tissu cellulaire est *pauvre en principe sucré ou dépourvu de ce principe immédiat.* »

On verra par les faits contenus dans ce Mémoire que cette opinion du savant académicien est beaucoup trop exclusive.

I. — *Distribution du sucre dans les tranches perpendiculaires à l'axe de la betterave.*

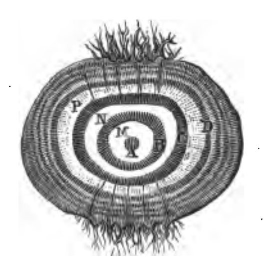
Lorsqu'on découpe dans une betterave une tranche mince perpendiculairement à l'axe de la racine (*fig.* 1), on distingue des zones concentriques blanches A, B, C, D, assez nettement terminées dans la partie centrale, qui, vues par réflexion, se détachent sur un fond d'apparence sombre. Si l'on interpose ces tranches entre l'œil et la lumière, les zones blanches paraissent opaques par rapport au reste du tissu plus transparent, qui semble alors former des zones

[1] *Précis de Chimie industrielle*, 5e édit., t. II, p. 264; 1867.
[2] *Précis de Chimie industrielle*, 5e édit., t. II, p. 265; 1867.

translucides M, N, P. Au delà de la région centrale, ces deux sortes de zones se confondent et, ce qui augmente encore la confusion, c'est que des bandes provenant des racines situées seulement des deux côtés de la betterave viennent couper ces zones.

Ces bandes M, N, P, sombres par réflexion ou translucides par transparence, sont constituées uniquement par du tissu cellulaire ordinaire; elles peuvent être facilement isolées du tissu saccharifère en raison de leurs dimensions.

Fig. 1.



Les bandes blanches par réflexion, ou opaques par transparence, sont constituées par les tissus saccharifère et vasculaire disséminés dans une masse de tissu cellulaire qui les pénètre, en sorte qu'il est très-difficile d'isoler complétement le tissu saccharifère : la séparation de ce tissu d'avec les deux autres deviendrait impraticable si l'on opérait sur un poids notable de la racine.

Dans les expériences que je vais rapporter, je ne me suis pas attaché à isoler chacun des tissus pour en faire l'analyse, mais je me suis borné à séparer le tissu cellulaire d'avec les zones blanches, opération facile, et à enlever de ces zones blanches le plus possible du tissu cellulaire qui reste adhérent à leurs contours. Mes analyses portent donc sur le tissu cellulaire pur d'une part, et d'autre part sur le mélange des trois tissus, que je désignerai sous le nom

de *zone saccharifère,* parce que le tissu considéré jusqu'ici comme le siége de la production du sucre y prédomine.

J'ai analysé, dans diverses betteraves, des poids égaux de ces deux sortes de zones, pris dans les mêmes tranches, à peu près au quart de leur hauteur à partir du collet, et j'ai déterminé l'humidité par dessiccation à 100 degrés, le sucre par la liqueur cuivrique de Barreswil, en suivant les prescriptions données dans mon Traité du dosage du sucre par les liqueurs titrées, les matières minérales par incinération à basse température, et les matières organiques autres que le sucre par différence.

Je rapporterai un certain nombre d'expériences faites sur des betteraves d'origine, de richesse, d'année différentes, en me bornant aux principales.

N° 1. — *Betterave blanche de Silésie, du poids de 460 grammes, récoltée le 17 novembre 1867, dans la ferme de Wattines, à Cappelle (Nord).*

Cette betterave, représentée *fig.* 2, appartient à l'une des meilleures espèces cultivées pour la fabrication du sucre; elle est pivotante, de forme régulière et n'a qu'un collet très-minime. Les deux sortes de zones ont la composition suivante :

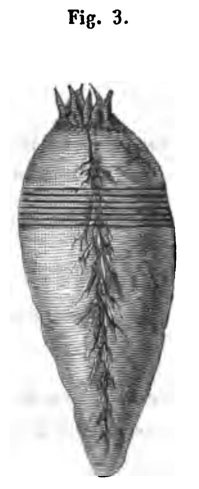
		Zone transparente (cellulaire).	Zone opaque (saccharifère).	
Sucre		13,89	14,50	
Tissu et matières organiques.	4,39	3,69	3,38	3,98
Matières minérales (cendres).		0,70	0,60	
Humidité		81,72	81,52	
		100,00	100,00	

On voit que, contrairement à l'opinion de Payen, le tissu cellulaire est loin de renfermer très-peu de sucre; il y en a dans ce tissu presque autant que dans la zone saccharifère.

Afin de rendre la comparaison plus facile entre les deux

tissus sous le rapport du sucre, rapportons ce principe non pas à 100 de betterave, mais à une partie de la matière sèche (organique et minérale), qui loge ce sucre, et nous trouverons, puisque 4,39 de matière sèche logent 13,89 de sucre dans la zone transparente, et que 3,98 de

Fig. 2. Fig. 3.



cette même matière logent 14,50 de sucre dans les zones opaques, que :

1 partie de zone saccharifère loge........	3,643	de sucre.
1 » cellulaire »	3,164	»
Différence en faveur des zones saccharifères..	0,479	de sucre.

L'analyse suivante porte sur une betterave appartenant à une espèce distincte de la première.

N° 2. — *Betterave blanche de Silésie, du poids de* 865 *grammes, récoltée le* 17 *novembre* 1867, *à Cappelle* (*Nord*).

Cette betterave, représentée *fig.* 3, appartient aux espèces pauvres en sucre; elle est moins pivotante que la précédente,

plus renflée, et possède un collet beaucoup plus fort. Ses deux sortes de zones ont offert la composition suivante :

	Zone transparente (cellulaire).	Zone opaque (saccharifère).
Sucre	6,76	10,64
Tissu (matières organiq. et minér).	5,29	5,36
Humidité	87,95	84,00
	100,00	100,00

1 partie de zone saccharifère loge	1,985	de sucre.
1 » cellulaire »	1,277	»
Différence en faveur des zones saccharifères	0,708	de sucre.

Les résultats sont donc encore ici de même sens que dans l'expérience précédente.

N° 3. — *Betterave blanche de Silésie, du poids de* 925 *grammes, récoltée à Cappelle* (*Nord*), *en* 1873.

Cette betterave, appartenant aux variétés les plus pauvres en sucre, m'a fourni les résultats suivants :

		Zone transparente (cellulaire).	Zone opaque (saccharifère).	
Sucre		5,55	8,47	
Tissu et matières organiques.	4,73	3,46	4,25	5,09
Matières minérales (cendres).		1,27	0,84	
Humidité		89,72	86,44	
		100,00	100,00	

1 partie de zone saccharifère loge	1,664	de sucre.
1 » cellulaire »	1,173	»
Différence en faveur des zones saccharifères.	0,491	de sucre.

N° 4. — *Betterave blanche de Silésie, du poids de* 850 *grammes, récoltée à Chauny* (*Oise*), *en* 1873.

Cette betterave, de qualité moyenne, provient de terrains beaucoup moins riches en principes salins que les terrains du Nord.

		Zone transparente (cellulaire).	Zone opaque (saccharifère).	
Sucre		9,09	10,87	
Tissu et matières organiques.	4,01	2,95	3,03	3,83
Matières minérales		1,06	0,80	
Humidité		86,90	85,30	
		100,00	100,00	

1 partie de zone saccharifère loge......... 2,838 de sucre.
1 » cellulaire » .... 2,267 »

Différence en faveur des zones saccharifères. 0,571 de sucre.

N° 5. — *Betterave blanche de Silésie, du poids de* 725 *grammes, récoltée à Cappelle* (*Nord*), *le* 10 *septembre* 1873, *et analysée immédiatement.*

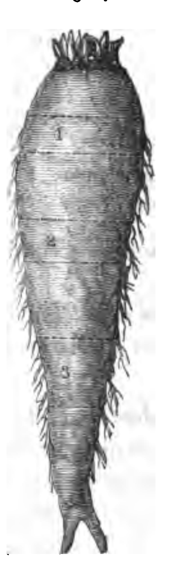
Les expériences précédentes nos 1, 2, 3, 4, portant sur des betteraves conservées depuis quelque temps en silo, il était à craindre que la dissémination du sucre dans le tissu cellulaire ne se fût produite pendant l'intervalle de temps écoulé entre l'analyse et l'arrachage. L'expérience n° 5 est destinée à éclairer cette question; elle porte sur une betterave représentée *fig.* 4, appartenant aux meilleures espèces sucrières. L'analyse des deux zones, faite immédiatement après l'arrachage, a fourni les résultats suivants :

		Zone transparente (cellulaire).	Zone opaque (saccharifère).	
Sucre		11,50	14,08	
Tissu et matières organiques.	4,96	3,81	5,71	6,38
Matières minérales (cendres).		1,15	0,67	
Humidité		83,54	79,54	
		100,00	100,00	

1 partie de zone saccharifère loge........ ..	2,207	de sucre.
1 » cellulaire »	2,399	»
Différence en faveur de la zone cellulaire...	0,192	de sucre.

Les résultats fournis par l'analyse des deux zones de cette betterave sont donc dans le même sens que les précédents, à part ce qui concerne le tissu cellulaire, qui paraît ici plus

Fig. 4.



riche que le saccharifère. La durée du séjour de la betterave dans les silos ne paraît donc pas avoir d'influence sur la diminution du sucre dans le tissu cellulaire.

Ces exemples, qu'il serait facile de multiplier, démontrent que l'on ne saurait admettre avec Payen que le tissu cellulaire soit pauvre en principe sucré, ou dépourvu de ce principe immédiat. A la vérité, il y a toujours dans les exemples cités un peu moins de sucre dans les zones cellulaires que dans les zones transparentes, mais la différence est minime, et si l'on rapporte la richesse au tissu sec qui

loge le sucre, il peut arriver, comme dans l'exemple n° 5, qu'il y ait relativement plus de sucre dans le tissu cellulaire que dans le tissu saccharifère.

Si donc, comme l'a admis le savant rapporteur du Mémoire de M. Decaisne, le sucre se trouve primitivement logé dans le « tissu cellulaire allongé, qui, par sa position et par les vaisseaux du latex qu'il renferme, correspond en même temps au tissu ligneux et au tissu fibreux cortical ou liber », ce principe immédiat n'y reste pas entièrement; il se dissémine par endosmose dans le tissu cellulaire voisin, et la racine, avec ses zones opaques et ses zones transparentes, fonctionne comme un véritable appareil d'osmose de M. Dubrunfaut.

L'opinion trop exclusive de Payen provient très-probablement du procédé d'analyse suivi par ce savant, procédé qui consiste à précipiter par l'éther le sucre de sa dissolution dans l'alcool à 90 degrés. Or ce procédé, comme je le démontrerai bientôt, est surtout défectueux pour le dosage du sucre dans le tissu cellulaire.

On peut, du reste, *à priori*, voir que l'analyse de la betterave à sucre citée par Payen, dans son Mémoire de 1847, est nécessairement inexacte, surtout pour les zones du tissu cellulaire. En effet, on peut représenter de la manière suivante l'analyse de Payen, rapportée dans les *Comptes rendus* pour 1847, t. XXIV, p. 912.

		Tissu cellulaire.	Tissu saccharifère.	
Sucre		1,92	8,83	
Tissu et matières organiques	12,33	10,86	6,88	7,43
Matières minérales		1,47	0,75	
Humidité		85,75	83,54	
		100,00	100,00	

Or, et Payen l'a reconnu lui-même, dans son *Précis de Chimie industrielle*, t. II, p. 267, jamais dans la betterave

la matière sèche qui loge le sucre n'atteint le chiffre de 12,33, comme le suppose son analyse. Il résulte d'un très-grand nombre de déterminations inédites que j'ai faites que ces matières sèches sont généralement comprises entre 4 et 6, et qu'en prenant 5 en moyenne on a grande chance d'arriver à un résultat exact à 1 pour 100 près sur le dosage du sucre.

Appliquant cette règle, indiquée du reste par Payen dans son *Traité de Chimie*, t. II, p. 266, 1867, à l'analyse précédente, on trouve que le tissu cellulaire de la betterave étudiée par Payen, contenant 14,25 pour 100 de matière sèche, devait renfermer 9,25 pour 100 de sucre, et que le tissu saccharifère de la même betterave, contenant en matière sèche 16,26, devait renfermer 11,26 pour 100 de sucre. Ces nombres 9;25 et 11,26 sont, comme on le voit, en rapport avec ceux qui m'ont été fournis par l'analyse des cinq betteraves citées plus haut.

L'analyse de la betterave disette rapportée dans le même Mémoire est vraisemblablement plus exacte. En effet, les nombres donnés par Payen peuvent être groupés de la manière suivante :

	Tissu cellulaire.	Tissu saccharifère.
Sucre	2,60	5,87
Tissu et matières minérales	6,03	4,85
Humidité	91,37	89,28
	100,00	100,00

Ces nombres, mieux interprétés par l'illustre académicien, auraient dû le conduire à une opinion moins absolue. On voit, en effet, par cette analyse que la proportion du sucre du tissu cellulaire est loin d'être négligeable par rapport à celle du tissu saccharifère, puisque cette proportion représente sensiblement la moitié du sucre du tissu saccharifère.

II. — *Distribution du sucre suivant l'axe de la betterave.*

On sait depuis longtemps que le sucre augmente dans la betterave depuis le collet jusque vers l'extrémité de la racine. La loi qui régit cette augmentation résulte des expériences suivantes :

EXPÉRIENCE N° 1. — *Betterave rose de Silésie, du poids de* 710 *grammes, récoltée à Cappelle* (*Nord*), *en* 1865.

En dosant le sucre dans sept tranches prises à égale distance l'une de l'autre, depuis la naissance du collet jusque vers l'extrémité renflée de la racine, j'obtins les résultats inscrits dans le tableau suivant :

NUMÉROS D'ORDRE des échantillons.	SUCRE pour 100 parties de l'échantillon.	DIFFÉRENCE du sucre entre 2 échantillons successifs.	MOYENNE des analyses.
1.............	10,42		
		0,12	
2.............	10,54		
		0,16	
3.............	10,70		
		0,10	
4.............	10,80		10,83
		0,14	
5.............	10,94		
		0,17	
6.............	11,11		
		0,22	
7.............	11,33		

Les différences entre les quantités de sucre de deux échantillons consécutifs pris à égale distance sur l'axe de la betterave sont sensiblement constantes; leurs écarts sont très-peu considérables. Toutefois la dernière différence 0,22 est plus grande que les autres, ce qui peut s'expliquer par le faible diamètre de la dernière tranche, qui a obligé, afin d'obtenir un poids convenable pour l'analyse, de prendre une épaisseur plus grande; il en est résulté que la matière analysée a été prise sur l'axe à une distance plus grande que celle des tranches précédentes.

On remarquera que la moyenne des sept analyses donne un nombre 10,83, très-peu différent du nombre 10,80 qui exprime la richesse de la quatrième tranche prise vers le milieu de la betterave, et que ce nombre 10,80 est la moyenne entre les nombres qui résultent de l'analyse des échantillons 3 et 5, 2 et 6 et 1 et 7, en tenant compte pour ces derniers de l'observation faite plus haut.

EXPÉRIENCE N° 2. — *Betterave collet vert de Silésie très-riche, provenant de Cappelle (Nord), en* 1865.

	Sucre.
Un 1er échant., pris près de la tête, renfermait.	13,75 p. 100
Un 2e » vers le milieu » ..	14,90 »
Un 3e » vers l'extrémité » ..	16,80 »
Moyenne des trois résultats.......	15,15 p. 100

La moyenne 15,15 diffère peu, comme on le voit, du nombre 14,90 qui représente la quantité pour 100 de sucre contenue dans la tranche du milieu, prise à égale distance des deux autres.

Un échantillon prélevé obliquement à travers la couche traversée par les trois tranches analysées contenait 14,90 pour 100 de sucre, c'est-à-dire la même quantité que la tranche moyenne. Il y a donc, dans cet échantillon, compensation entre la partie supérieure plus pauvre et la partie inférieure plus riche.

EXPÉRIENCE N° 3. — *Betterave rose de Pologne, très-pauvre, récoltée à Cappelle (Nord), en* 1864.

	Sucre p. 100.
Tranche supérieure près du collet.............	3,88
Tranche du milieu »	4,95
Troisième tranche vers la partie inférieure prise à la même distance que la deuxième..........	6,58
Moyenne..............	5,13
Différence de la moyenne avec la tranche du milieu..............................	0,18

EXPÉRIENCE N° 4. — *Betterave de Silésie blanche, du poids de 385 grammes et d'une longueur de 35 centimètres, récoltée à Cappelle, en* 1873.

	Sucre p. 100.
Tranche supérieure	7,40
Tranche moyenne	7,86
Tranche inférieure équidistante	8,39
Moyenne	7,88
Différence de la moyenne avec la tranche du milieu	0,02

Ces expériences, faites sur des betteraves d'origine, d'année, de richesse différentes, permettent de conclure d'une manière générale que la proportion pour 100 de sucre contenue dans les différentes parties de la betterave augmente depuis le collet jusque vers l'extrémité de la partie renflée de la racine, en suivant très-sensiblement une progression arithmétique, ce que l'on pouvait prévoir du reste d'après la loi de continuité des phénomènes naturels.

Comme application de cette loi, et en admettant que la betterave puisse être assimilée à une sorte de cône, on voit que, en multipliant laproportion de sucre pour 100 trouvée dans la tranche prise au quart de la hauteur à partir du collet par le poids de la betterave privée de sa tête et de ses appendices, on aura la quantité totale de sucre contenue dans la racine.

III. — *Distribution des matières minérales suivant l'axe de la betterave.*

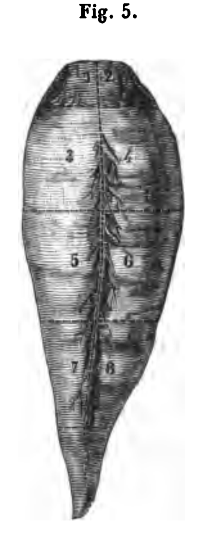
On sait que la terre végétale se loge fréquemment dans les replis de l'épiderme de la betterave, et qu'il est souvent difficile de l'enlever par des lavages. Afin d'éviter toute cause d'erreur provenant de l'introduction d'un élément étranger dans les cendres de la racine, j'ai enlevé avec

soin l'épiderme dans toutes les tranches qui devaient être incinérées. L'incinération avait lieu à température aussi basse que possible, après dessiccation à 100 degrés et lavage du charbon lorsque cette opération était nécessaire.

1. — *Betterave de Silésie, collet rose, du poids de* 810 *grammes, récoltée à Cappelle (Nord), en* 1873.

La longueur de cette betterave, représentée *fig.* 5, tête comprise, était de 28 centimètres; elle renfermait 6,04 pour 100 de son poids de sucre.

Fig. 5.



Les portions n°s 1, 3, 5, 7 (*fig.* 5), représentant la moitié de la betterave, ont été incinérées et ont fourni

					Pour 100.
N° 1, tête.............	30^{gr}	ont fourni.	0^{gr},306	de cendres, soit.	1,02
N° 3, partie supérieure.	175	»	1,367	»	0,780
N° 5, partie moyenne..	130	»	0,988	»	0,760
N° 7, partie inférieure..	70	»	0,557	»	0,796

En faisant abstraction de la tête, qui contient beaucoup plus de matières minérales que le reste, on voit que les

cendres vont en diminuant depuis le collet jusqu'au milieu, pour aller ensuite en augmentant jusqu'à la partie inférieure.

2. — *Betterave de Silésie, collet rose, du poids de 700 grammes, récoltée à Chauny (Oise), en 1873.*

Sa longueur, tête comprise, était de 25 centimètres; elle renfermait 8,77 pour 100 de son poids de sucre.

La moitié de la betterave privée de sa tête fut partagée en trois parties et incinérée comme dans l'expérience précédente.

Nº 1, partie supérieure.	100gr ont fourni, cendres	....	0gr,681
Nº 3, partie moyenne..	100 »	»	0,653
Nº 5, partie inférieure..	60 »	0gr,410, soit pour 100..	0,681

Il y a donc encore dans cet exemple, comme dans le précédent, diminution des matières minérales en allant de la partie supérieure vers le milieu, puis augmentation en allant vers l'extrémité. Mais ce fait, d'un minimum de cendres vers le milieu, ne se reproduit pas dans l'exemple suivant fourni par une betterave dont il a déjà été question ci-dessus (p. 553, nº 5).

3. — *Betterave blanche de Silésie, du poids de 725 grammes, récoltée à Cappelle (Nord), le 10 septembre 1873, et analysée immédiatement.*

Cette betterave, représentée *fig.* 6, a une longueur de 30 centimètres à partir du collet; elle contient environ 13 pour 100 de son poids de sucre [*voir*, pour plus de détails, sa composition (p. 553)].

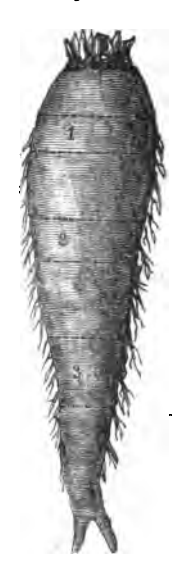
On a incinéré trois tranches du poids de 50 grammes, prises dans les parties supérieure, moyenne et inférieure de la racine, et l'on a obtenu les résultats suivants :

1re tranche prise à	4c du collet.	Cendres pour 100 de betterave...	1,210
2e »	11 »	» ...	1,154
3e »	19 »	» ...	1,056

Les chlorures furent dosés dans chacune de ces tranches, et, en supposant tout le chlore uni au sodium, on a trouvé :

1re tranche.	Chlorure de sodium	pour 100	de betterave.	0,098
2e	»	»	»	0,077
3e	»	»	»	0,055

Fig. 6.



Les chlorures sont donc plus abondants dans la partie supérieure de la betterave qu'à l'extrémité de la racine, comme l'a démontré M. Peligot. On verra ci-dessous l'explication de ce fait important pour la pratique.

On remarquera que la diminution des chlorures a lieu d'une façon régulière, et que les nombres ci-dessus forment très-sensiblement une progression arithmétique, puisque la différence entre les deux premiers est égale à 0,021 et la différence des deux derniers à 0,022, c'est-à-dire une quantité sensiblement constante.

Les chlorures et le sucre varient donc suivant l'axe, de

manière à former deux progressions arithmétiques, l'une décroissante, l'autre croissante, à partir du collet.

On remarquera aussi que l'ensemble des autres principes minéraux ne donne lieu à aucune variation régulière, puisque dans les deux premiers exemples la proportion totale des cendres présente un minimum dans la partie moyenne, et que dans le dernier exemple la somme des matières minérales, diminuée des proportions relatives de chlorure de sodium, donne la série des nombres 1,112, 1,077, 1,001, dont les deux premiers diffèrent de 0,035 et les deux derniers de 0,076.

IV. — *Distribution des matières minérales dans les zones saccharifères et cellulaires des tranches perpendiculaires à l'axe de la betterave.*

Considérons d'abord la totalité des matières minérales, et, pour faciliter la comparaison, rapportons-les à 100 parties de sucre, au lieu de les exprimer en centièmes du poids de la betterave.

N° 1. — *Betterave blanche de Silésie, du poids de 460 grammes, récoltée le 17 novembre 1867 à Cappelle (Nord).*

Cette betterave, représentée *fig.* 7, a déjà été décrite ci-dessus (I, n° 1, p. 550).

On a trouvé pour les deux sortes de zones, prélevées à l'endroit marqué par les barres transversales de la *fig.* 7, la composition suivante :

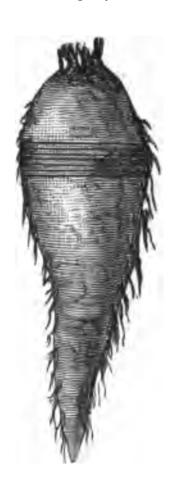
	Zone cellulaire.	Zone saccharifère.
Sucre	13,89	14,50
Tissu et matières organiques	3,69	3,38
Matières minérales (cendres)	0,70	0,60
Humidité	81,72	81,52
	100,00	100,00

Pour 100 parties de sucre, il y a en matières minérales totales :

Dans la zone saccharifère..........	4,14
Dans la zone cellulaire............	5,04

c'est-à-dire 1,2 fois plus de sucre dans la zone cellulaire que dans l'autre.

Fig. 7.



N° 2. — *Betterave blanche de Silésie, du poids de* 925 *grammes, récoltée à Cappelle (Nord), en* 1873.

On a trouvé pour les deux sortes de zones de cette betterave décrite ci-dessus (I, n° 3, p. 552) :

	Zone cellulaire.	Zone saccharifère.
Sucre.....................	5,55	8,47
Tissu et matières organiques..	3,46	4,25
Matières minérales..........	1,27	0,84
Humidité	89,72	86,44
	100,00	100,00

D'où l'on déduit que, pour 100 parties de sucre, il y a en matières minérales totales :

Dans la zone cellulaire...........	22,88
Dans la zone saccharifère.........	9,92

c'est-à-dire 2,3 fois plus de sucre dans la zone cellulaire que dans l'autre.

N° 3. — *Betterave rose de Silésie, du poids de* 850 *grammes, récoltée à Chauny* (*Oise*).

On a trouvé pour les deux sortes de zones de cette betterave décrite ci-dessus (I, n° 4, p. 553) :

	Zone cellulaire.	Zone saccharifère.
Sucre....................	9,09	10,87
Tissu et matières organiques..	2,95	3,03
Matières minérales..........	1,06	0,80
Humidité..................	86,90	85,30
	100,00	100,00

D'où l'on déduit que, pour 100 parties de sucre, il y a en matières minérales totales :

Dans la zone cellulaire...........	11,66
Dans la zone saccharifère........	7,36

c'est-à-dire 1,6 fois plus de sucre dans la zone cellulaire que dans l'autre.

N° 4. — *Betterave blanche de Silésie, du poids de* 725 *grammes, récoltée à Cappelle* (*Nord*), 10 *septembre* 1873.

On a trouvé pour les deux sortes de zones de cette betterave décrite ci-dessus (I, n° 5, p. 553) :

	Zone cellulaire.	Zone saccharifère.
Sucre....................	11,50	14,08
Tissu et matières organiques..	3,81	5,71
Matières minérales..........	1,15	0,67
Humidité..................	83,54	79,54
	100,00	100,00

D'où l'on déduit que, pour 100 parties de sucre, il y a en matières minérales totales :

Dans la zone saccharifère	4,76
Dans la zone cellulaire..............	10,00

c'est-à-dire 2,1 fois plus de sucre dans la zone cellulaire que dans l'autre.

On peut donc, d'après ces expériences, considérer comme démontré ce fait de la proportion beaucoup plus considérable de matières minérales dans les zones cellulaires que dans les zones saccharifères. Payen avait déjà signalé ce fait dans son Mémoire de 1847, mais il m'a paru utile de l'établir sur des bases nouvelles et en opérant sur plusieurs variétés de betteraves, lesquelles donnent des résultats très-différents, comme on vient de le voir.

V. — *Nature et proportions des matières minérales des zones saccharifère et cellulaire.*

La connaissance de la nature et de la proportion des matières minérales qui entrent dans la constitution des différents tissus de la betterave intéresse à la fois la physiologie végétale et l'industrie sucrière. On doit s'attendre sans doute à des résultats variables suivant la nature de la betterave et suivant son origine ; mais, quelles que soient ces variations, il importe de savoir si les deux principaux tissus de la betterave, formant ce que j'ai appelé les *zones cellulaires et saccharifères*, contiennent les mêmes principes minéraux, suivant les mêmes proportions, ou bien si certains d'entre eux prédominent dans l'une quelconque de ces zones.

Comme les chlorures alcalins jouent un rôle considérable dans l'industrie du sucre, mon attention a été attirée tout d'abord sur leur détermination, qui a été faite sur plusieurs betteraves, comme je vais l'indiquer.

N° 1. — *Détermination des chlorures dans les zones de la betterave blanche de Silésie, du poids de 725 grammes, dont il a été question ci-dessus* (I, n° 5 et III, n° 3, p. 553 et 561).

Des poids égaux des deux zones furent incinérés à basse température après dessiccation, et l'on obtint pour 100 parties de betterave à l'état normal :

Dans la zone saccharifère.......	0gr,085	de chlorure d'argent
Dans la zone cellulaire..........	0,455	»

Ce qui fait, en supposant que tout le chlore soit uni au sodium pour 100 parties de betterave à l'état naturel :

Dans la zone saccharifère....	0gr,036,4	de chlorure de sodium
Dans la zone cellulaire......	0,185	»

soit 6,5 fois plus de chlorure de sodium dans la zone cellulaire que dans la zone saccharifère.

En rapportant le sel marin au sucre, on trouve que pour 100 parties de sucre il y a 7,8 fois plus de sel marin dans la zone cellulaire que dans l'autre.

N° 2. — *Détermination des chlorures dans les zones de la betterave rose de Silésie, du poids de 850 grammes, dont il a été question ci-dessus* (I, n° 4 et IV, n° 3, p. 553 et 565).

On a obtenu dans les cendres de 100 parties de cette betterave :

Pour la zone saccharifère.......	0gr,050	de chlorure d'argent
Pour la zone cellulaire.........	0,170	»

Ce qui fait

Pour la zone saccharifère......	0gr,020	de chlorure de sodium
Pour la zone cellulaire........	0,069	»

soit 3,45 fois plus de chlorure de sodium dans la seconde

que dans la première, et, si l'on rapporte le chlorure de sodium à 100 parties de sucre, 4,14 fois plus de sel marin dans la zone cellulaire que dans l'autre.

N° 3. — *Détermination des chlorures dans les zones prises en poids égal dans cinq betteraves récoltées à Cappelle, fin septembre* 1874.

On a trouvé dans les cendres de 100 parties de chacune de ces zones :

Pour la zone saccharifère.	0gr,048,8	de chlorure de sodium.
» cellulaire...	0,130,4	»

soit 2,68 fois plus de chlorure de sodium dans la seconde que dans la première; soit 3 fois plus si l'on rapporte le sel à 100 grammes de sucre.

Ces expériences démontrent donc qu'il y a beaucoup plus de chlorures alcalins dans les zones de tissu cellulaire que dans les zones de tissu saccharifère de la betterave; la proportion est variable pour chaque espèce de betterave, comme on l'a vu par les analyses ci-dessus; mais, dans les espèces qui ont été analysées, les limites de la variation sont entre 4 et 8.

De ce fait découlent plusieurs conséquences importantes.

La première est d'expliquer l'erreur dans laquelle est tombée Payen, en affirmant qu'il y avait peu ou point de sucre dans le tissu cellulaire, erreur qui vient du procédé du dosage du sucre employé par l'illustre académicien. On sait, en effet, que le sucre a la propriété de former avec les chlorures alcalins des combinaisons qui cristallisent difficilement; et comme dans la zone cellulaire il existe une proportion de chlorure beaucoup plus considérable que dans la zone saccharifère, rien d'étonnant que dans le procédé suivi par Payen une grande partie du sucre soit restée à l'état de mélasse, et que, dosant le sucre uni-

quement d'après le poids des cristaux isolés, l'illustre savant ait commis cette erreur considérable relevée plus haut, erreur qui peut, du reste, être rectifiée *a priori*, comme on l'a vu ci-dessus, page 555.

Une autre conséquence, c'est de rendre compte de l'accumulation des chlorures dans la partie supérieure de la betterave, fait signalé par M. Peligot. On sait, en effet, que les couches de tissu saccharifère sont emboîtées les unes au-dessus des autres, comme une série de surfaces paraboloïdales allongées, dont les sommets partiraient sensiblement du même point, tandis que les ouvertures iraient en s'élargissant. Les intervalles entre ces couches de tissu saccharifère sont remplis par du tissu cellulaire très-riche en chlorures; rien d'étonnant, dès lors, qu'en prenant des poids égaux de betterave à des distances différentes sur l'axe, on prenne relativement plus de tissu cellulaire vers le collet qu'à l'autre extrémité de la racine, et, par suite, une proportion d'autant plus grande de chlorure que l'on se rapproche plus du collet de la betterave.

On est même en droit de supposer, d'après ce qui précède, que les chlorures n'existent qu'en proportion très-minime dans le tissu saccharifère proprement dit. Nous voyons, en effet, dans les zones saccharifères analysées ci-dessus (*voir* n°s 1, 2 et 3, p. 567 et 568), 0^{gr},036; 0^{gr},020; 0^{gr},049 de chlorure de sodium dans ces zones, tandis qu'il y a 0^{gr},185; 0^{gr},069; 0^{gr},130 de ce sel dans les zones cellulaires correspondantes; mais les zones saccharifères contiennent une proportion notable de tissu cellulaire, et il suffirait qu'elles en renfermassent $\frac{1}{6,5}$; $\frac{1}{3,45}$; $\frac{1}{2,68}$ de leur poids respectif pour expliquer que le chlorure de sodium soit apporté dans ces zones par la présence du tissu cellulaire.

On peut aussi, d'après ce qui précède, se faire une idée beaucoup plus nette des phénomènes de la végétation de la betterave, qui m'apparaissent de la manière suivante. Le sucre et les autres principes immédiats formés dans les

feuilles sous l'influence de la lumière viendraient s'accumuler avec les autres principes minéraux et organiques de la séve descendante dans le tissu cellulaire allongé décrit par M. Decaisne, et qui, d'après ce savant, « par sa position et les vaisseaux du latex qu'il renferme, correspond en même temps au tissu ligneux et au tissu fibreux cortical ou liber », tissu qui est habituellement désigné sous le nom de *tissu saccharifère*. D'autre part, viendrait par les racines un autre courant formé d'eau, des principes solubles du sol, chlorures, nitrates, etc., qui se répandraient dans tout le tissu cellulaire dans lequel le tissu précédent forme des couches concentriques. Alors s'établiraient entre ces couches des phénomènes d'endosmose analogues à ceux qui se produisent dans les appareils employés actuellement par l'industrie, et il se formerait, suivant les lois indiquées par Graham, un équilibre entre les cristalloïdes et les colloïdes qui aurait pour effet de faire passer une grande partie du sucre dans le tissu cellulaire, où il se trouverait mélangé avec une proportion notable de sels solubles, tandis que les principes non cristallisables de la séve descendante resteraient dans le tissu saccharifère.

De là aussi une conséquence capitale pour l'industrie sucrière, qui peut, dès à présent, trouver une marche certaine pour rechercher les meilleures espèces de betteraves employées comme porte-graines. On devra évidemment préférer celles qui, pour une quantité donnée de sucre, contiennent le moins de chlorures, par conséquent celles dans lesquelles les zones de tissu cellulaire sont le moins développées. Tous les efforts des producteurs de graines doivent donc se diriger de façon à lutter contre l'extension du tissu cellulaire.

On s'explique d'après cela les avantages que l'on retire pour la production du sucre et pour la production des meilleures porte-graines de la culture en semis serrés, mode de culture que MM. Despretz, de Cappelle (Nord),

propagent depuis près de vingt ans dans le nord de la France, et que les expériences que j'ai entreprises dans les grandes cultures sucrières de ces messieurs, vers 1864, ont justifié aux yeux des agriculteurs du pays ([1]).

L'importance que jouent les matières minérales dans la constitution de la betterave m'a engagé à en faire une étude complète; mais, comme une pareille étude serait impossible si l'on opérait sur une seule betterave, en raison de la difficulté que l'on éprouve à séparer une quantité un peu notable de chaque zone, j'ai opéré sur les zones de plusieurs betteraves, comme on va le voir.

N° 4. — *Détermination de la nature et des proportions des matières minérales fournies par les cendres des zones cellulaires et saccharifères.*

J'ai opéré sur les zones provenant de cinq betteraves récoltées à Cappelle (Nord), fin septembre 1874. Je détachai sur ces cinq betteraves des poids égaux de chaque espèce de zone; 250 grammes de chaque sorte furent employés pour l'incinération; le reste servit pour le dosage du sucre et des matières sèches. Le mélange intime des zones des cinq betteraves offrait la composition suivante :

([1]) Je me propose, du reste, de rendre compte à l'Académie, avec détails, de ces expériences, dans lesquelles j'ai suivi la végétation de la betterave depuis 1864, année par année, lorsque j'aurai pu coordonner les nombreux documents que j'ai recueillis dans ce travail de longue haleine. J'ajouterai seulement, pour prendre date, que je suis parti, pour mes essais successifs, de graines prises sur des betteraves analysées, et je m'estime très-heureux de m'être rencontré sur ce point avec M. Peligot, qui démontrait récemment, dans une des séances du Congrès scientifique siégeant à Lille, en août dernier, la nécessité, pour que les résultats fussent comparables, de partir, dans les recherches sur la betterave, de l'unité de graine. C'est ce que j'ai fait chaque année depuis 1864.

	Zones cellulaires.	Zones saccharifères.
Sucre..................	12,04	13,89
Tissu et matières organiques.	3,85	4,40
Matières minérales (cendres).	1,05	0,69
Humidité................	83,06	81,02
	100,00	100,00

L'incinération des 250 grammes de chaque espèce de zone fut faite à basse température après dessiccation. Les cendres lessivées fournirent une partie soluble, qui fut amenée au volume de 250 centimètres cubes, dans lequel on dosa le chlore, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, la potasse, la soude et l'alcalinité. La portion insoluble des cendres fut analysée séparément; on y dosa l'acide phosphorique, la chaux, la magnésie, la silice, l'alumine, l'oxyde de fer, les alcalis fixés à l'état insoluble ou peu soluble par l'acide phosphorique; la silice, l'alumine, les pertes d'analyse furent dosées par différence.

Les résultats de l'analyse furent vérifiés et contrôlés par le poids des sels solubles, le titre des alcalis, le poids des deux chlorures ayant servi à doser la potasse.

Pour rendre les résultats comparables, on a supposé tout le chlore uni au sodium, et il est resté dans chaque zone des quantités de soude notables.

Les résultats de l'analyse sont consignés dans les deux tableaux suivants, le premier indiquant la composition des cendres en centièmes, le second exprimant la composition des cendres pour 100 parties de chaque espèce de zone.

Composition des cendres en centièmes.

Partie soluble.	Zones saccharifères.	Zones cellulaires.
Chlorure de sodium......	7,085	12,433
Acide sulfurique (SO^3)....	6,969	4,119
Acide phosphorique (Ph^2O^5)	1,916	2,517

Partie soluble.	Zones saccharifères.	Zones cellulaires.
Acide carbonique........	18,176 (1)	18,193 (2)
Potasse................	40,070	45,271
Soude..................	7,085	2,327
Partie insoluble.		
Acide phosphorique......	4,762	4,805
Chaux..................	6,388	3,356
Magnésie...............	4,994	3,280
Silice et matières insolubles dans H Cl............	0,813	0,343
Alum., oxyde de fer et oxydes alcalins fixés, pertes....	1,742	3,356
Totalité des cendres..	100,000	100,000
Acide phosphorique total	6,678	7,322
Soude totale..........	10,839	8,915

Composition des cendres pour 100 *de betteraves.*

Partie soluble.	Zones saccharifères.	Zones cellulaires.
Chlorure de sodium......	0,0488	0,1304
Acide sulfurique (SO^3)....	0,0480	0,0432
Acide phosphorique (Ph^2O^5)	0,0132	0,0264
Acide carbonique........	0,1252 (3)	0,1908 (4)
Potasse................	0.2760	0,4748
Soude..................	0,0488	0,0244

(1) Combiné à la potasse K^2O......... 13,124.
Combiné à la soude Na^2O........ 5,052
Total: 18,176

(2) Combiné à la potasse K^2O........ 16,553
Combiné à la soude Na^2O........ 1,640
Total: 18,193

(3) Combiné à la potasse K^2O........ 0,0904
Combiné à la soude Na^2O......... 0,0348
Total: 0,1252

(4) Combiné à la potasse K^2O......... 0,1736
Combiné à la soude Na^2O......... 0,0172
Total: 0,1908

Partie insoluble.	Zones saccharifères.	Zones cellulaires.
Acide phosphorique (Ph^2O^5)	0,0328	0,0504
Chaux................	0,0440	0,0352
Magnésie..............	0,c344	0,0344
Silice et matières insolubles dans HCl............	0,0056	0,0036
Alumine, oxydes de fer et oxydes alcalins fixés....	0,0120	0,0352
Totalité des cendres..	0,6888	1,0488
Acide phosphorique total	0,0560	0,0768
Soude totale..........	0,0748	0,0936

La comparaison des nombres inscrits dans ces tableaux montre que les deux sortes de zones de la betterave présentent des différences notables dans les proportions relatives des matières minérales qui entrent dans leur constitution.

Les chlorures, comme on l'a déjà fait remarquer, sont beaucoup plus abondants dans le tissu cellulaire que dans les zones saccharifères.

En supposant tout le chlore uni au sodium et en retranchant des alcalis ce qu'il faut de sodium pour saturer tout le chlore dans les cendres des deux zones, on voit que les portions restantes d'alcalis s'équivalent très-sensiblement, puisque ces quantités d'alcalis sont combinées à des proportions d'acide carbonique sensiblement égales, 18,176 d'une part et 18,193 de l'autre. Il en résulte que les quantités d'acides organique et nitrique qui existent primitivement en combinaison avec les alcalis dans les zones de la betterave elle-même sont sensiblement équivalentes dans les deux sortes de zones.

La proportion de magnésie qui existe dans chaque zone est très-considérable, elle atteint presque la proportion de chaux qui s'y trouve; si on la rapporte à 100 parties de cendres, on voit qu'elle est plus grande dans les zones saccharifères que dans les zones cellulaires; c'est le con-

traire de ce qui arrive pour le chlorure de sodium. Ce rapport, inverse entre le chlorure de sodium et la magnésie qui paraît être un fait général entre toutes les plantes de la même famille, trouve donc ici sa vérification.

La chaux et la silice sont beaucoup plus abondantes dans les zones saccharifères que dans les zones cellulaires; la proportion est sensiblement du simple au double.

L'acide phosphorique est à peu près en égale quantité de part et d'autre; il paraît y en avoir un peu plus cependant dans le tissu cellulaire.

L'acide sulfurique est plus abondant dans les cendres des zones saccharifères que dans celles des zones cellulaires. Ce corps a une double origine : d'une part il provient des sulfates qui existent normalement dans la betterave, et d'autre part du soufre des matières albuminoïdes. Comme les sulfates naturels sont peu abondants dans la betterave, il est probable que la proportion plus grande observée dans les cendres des zones saccharifères provient de leur richesse plus grande en matières albuminoïdes, ce qui viendrait confirmer ce que nous avons dit ci-dessus sur le mode de végétation de la betterave.

Les observations qui précèdent ne s'appliquent, bien entendu, qu'aux zones des cinq betteraves cultivées dans un terrain argilo-siliceux du département du Nord, fertile et bien approvisionné en engrais propres à la betterave; il serait intéressant de voir si elles s'appliquent à des terrains d'une autre nature et à des cultures moins perfectionnées.

Il y aurait aussi à déterminer les principes organiques autres que le sucre, qui entrent dans la constitution des deux sortes de tissus, ainsi que les proportions de nitrates et des métaux rares qui entrent dans la constitution des zones : c'est là une étude longue et délicate que je me propose de poursuivre.

De l'ensemble de ce travail, je crois pouvoir déduire les conclusions suivantes qui le résument.

CONCLUSIONS.

1. Contrairement à l'opinion admise jusqu'ici, les tissus cellulaire et saccharifère de la betterave contiennent des proportions de sucre peu différentes.

2. Le sucre augmente très-sensiblement en progression arithmétique, suivant l'axe de la betterave, depuis le collet jusqu'à l'extrémité de la racine.

3. L'ensemble des matières minérales n'éprouve point de variation régulière suivant l'axe de la betterave; mais, comme l'a constaté M. Peligot, les chlorures sont plus abondants vers l'extrémité.

J'ajouterai que la proportion des chlorures suit une progression arithmétique décroissante depuis le collet jusqu'à l'extrémité de la racine.

4. La proportion des matières minérales est plus considérable dans le tissu cellulaire que dans le tissu saccharifère.

5. La proportion des chlorures est considérablement plus grande dans le tissu cellulaire que dans le tissu saccharifère; elle peut être de trois à huit fois plus grande.

Ce fait conduit à des conséquences importantes, telles que :

L'explication des erreurs commises dans les procédés de dosage du sucre en nature;

L'explication de l'abondance des chlorures signalée par M. Peligot dans la partie supérieure de la betterave;

Il permet de se faire une idée plus nette de la végétation de la betterave et de la répartition inégale des principes minéraux et organiques, suivant les lois de l'osmose;

Il fournit à l'industrie sucrière un procédé pratique pour le choix des porte-graines, et rend compte des avantages des semis serrés dans la culture de la betterave, propagés

dans le Nord depuis vingt ans environ par MM. Despretz, de Cappelle.

6. La plupart des principes minéraux subissent des variations dans les deux sortes de tissus, mais moins grandes que les chlorures.

7. La chaux, la magnésie, la silice, rapportées à un même poids de cendres, sont plus abondantes dans les zones saccharifères que dans les zones cellulaires. La magnésie s'y trouve en quantité presque égale à la chaux.

8. Les acides organiques et nitrique, unis aux alcalis, potasse et soude, se trouvent dans les deux sortes de zones en quantités sensiblement équivalentes.

9. L'acide phosphorique est sensiblement en même proportion dans les deux sortes de zones.

10. L'acide sulfurique est beaucoup plus abondant dans les cendres des zones saccharifères que dans celles des zones cellulaires, ce qui provient très-probablement de la richesse plus grande des zones saccharifères en matières albuminoïdes.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME III (5e SÉRIE).

PLANCHES.

ERRATA.

					au lieu de :	lisez :
Page	217,	ligne	7,	en remontant,	T'_1,	T'.
»	222,	»	6,	»	0,	274.
»	»	»	»	»	100,	374.
»	228,	»	11,	»	gazomètre,	galvanomètre.
»	235,	»	10,	»	240,	24.
»	»	»	15,	»	18,	14.

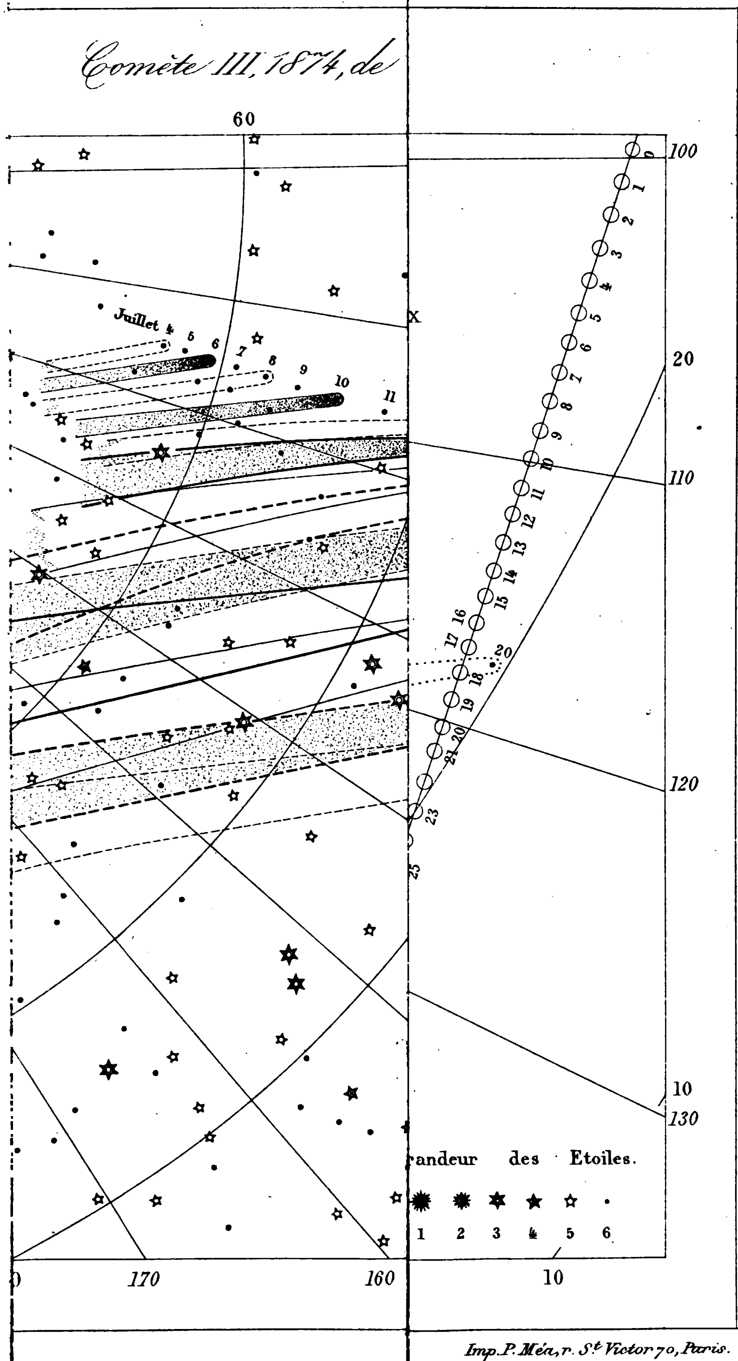
La correction, page 222, ligne 6, fait disparaître la contradiction apparente contenue dans le calcul et relevée par une Note de la rédaction.

(*Note de l'Auteur*).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME III (5e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

Pl. 1



Imp. P. Méa, r. St Victor 70, Paris.